

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2001-288398**

(43)Date of publication of application : **16.10.2001**

(51)Int.Cl. **C09D133/02**

**A01N 25/10**

**A01N 43/80**

**A01N 55/02**

**A01N 55/08**

**A01N 59/16**

**A01N 59/20**

**C09D 5/16**

**C09D143/00**

**C09K 3/00**

**C23C 26/00**

**E02B 1/00**

(21)Application number : **2000-101491** (71)Applicant : **CHUGOKU MARINE PAINTS LTD**

(22)Date of filing : **03.04.2000** (72)Inventor : **ONO MASASHI**  
**ONIISHI YASUYUKI**

**(54) ANTIFOULING COATING COMPOSITION, ANTIFOULING COATING FILM, SHIP OR UNDERWATER STRUCTURE COATED WITH THE SAME COATING FILM, AND METHOD FOR ANTIFOULING OF SHIP SHELL OR UNDERWATER STRUCTURE**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an antifouling coating composition excellent in storage stability and capable of forming from the coating material itself a dry coating film having the proper degree of a film-consuming rate from the early stage of underwater immersion, sustaining hydrolyzability for a long period of time and capable of continuously exhibiting an excellent antifouling performance to attached organisms to a ship, an underwater structure or the like for a long term.

SOLUTION: This antifouling coating composition comprises the following ingredients:

(a) a polymerizable unsaturated carboxylic acid hydroxy metal salt component unit-containing monomer and/or a polymerizable unsaturated carboxylic acid metal salt component unit-containing monomer not containing hydroxy group combined with the metal atom and/or a polymerizable unsaturated carboxylic acid silyl ester component unit-containing copolymer and a copolymer from any other unsaturated monomer capable of copolymerizing these monomers; (b) a copper-based composite powder prepared by coating the surface of copper powder and/or an inorganic copper compound with a particulate and/or layered copper oxide; and (c) an organic antifouling agent.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-288398

(P2001-288398A)

(43) 公開日 平成13年10月16日 (2001. 10. 16)

|                                      |       |                |                 |
|--------------------------------------|-------|----------------|-----------------|
| (51) Int.Cl. <sup>7</sup>            | 識別記号  | F I            | テマコード* (参考)     |
| C 0 9 D 133/02                       |       | C 0 9 D 133/02 | 4 H 0 1 1       |
| A 0 1 N 25/10                        |       | A 0 1 N 25/10  | 4 J 0 3 8       |
| 43/80                                | 1 0 2 | 43/80          | 1 0 2 4 K 0 4 4 |
| 55/02                                |       | 55/02          | A               |
|                                      |       |                | B               |
| 審査請求 未請求 請求項の数28 O L (全 22 頁) 最終頁に続く |       |                |                 |

(21) 出願番号 特願2000-101491 (P2000-101491)

(22) 出願日 平成12年4月3日 (2000. 4. 3)

(71) 出願人 390033628

中国塗料株式会社

広島県大竹市明治新開1番7

(72) 発明者 尾 野 眞 史

広島県大竹市明治新開1番地の7 中国塗料株式会社内

(72) 発明者 鬼 石 康 之

広島県大竹市明治新開1番地の7 中国塗料株式会社内

(74) 代理人 100081994

弁理士 鈴木 俊一郎 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 防汚塗料組成物、防汚塗膜、該防汚塗膜で被覆された船舶または水中構造物ならびに船舶外板または水中構造物の防汚方法

(57) 【要約】 (修正有)

【解決手段】 (a) 重合性不飽和カルボン酸ヒドロキシ金属塩成分単位含有単量体および／または金属原子に結合したヒドロキシ基不含の重合性不飽和カルボン酸金属塩成分単位含有単量体および／または重合性不飽和カルボン酸シリルエステル成分単位含有共重合体およびこれらの単量体と共重合可能な他の不飽和単量体の共重合体と (b) 銅および／または無機銅化合物の表面を粒子状および／または層状の酸化銅で被覆してなる銅系複合体粉末および／または (c) 有機防汚剤とからなる防汚塗料組物。

【効果】 防汚塗料組成物は貯蔵安定性に優れ、その塗料から形成された塗膜は、水中浸漬初期から適度な塗膜消耗速度を有し、加水分解性が長期間持続し、船舶または水中構造物等への付着生物に対して優れた防汚性能を長期継続的に発揮し得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 重合性不飽和カルボン酸金属化合物成分単位含有共重合体、および (b) 銅系複合体粉末 (b) を含有してなり、該銅系複合体粉末 (b) が、銅粉および／または無機銅化合物と、その表面を被覆する粒子状および／または層状の酸化銅とからなることを特徴とする防汚塗料組成物。

一般式 [I] :  $R^1-COOM-OH$

〔式 [I] 中、 $R^1$  は、 $CH_2=C(CH_3)-$ 、 $CH_2=CH-$ 、 $HOOC-CH=CH-$ 、 $HOOC-CH=C(CH_3)-$  のうちのいずれかの式で示される不飽和二重結合を含有する有機基を示し、これら式中の  $-COOH$  は金属塩またはエステルを形成していてもよい。M は金属原子を示す。〕で表される重合性不飽和カルボン酸ヒドロキシ金属塩から誘導される成分単位を分子内に有する共重合体であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の防汚塗料組成物。

【請求項 4】 上記重合性不飽和カルボン酸金属化合物成分単位含有共重合体 (a) が、(メタ) アクリル酸ヒドロキシ金属塩成分単位含有共重合体である請求項 1～3 いずれかに記載の防汚塗料組成物。

【請求項 5】 上記重合性不飽和カルボン酸金属化合物成分単位含有共重合体 (a) が、(メタ) アクリル酸ヒドロキシ亜鉛塩成分単位含有共重合体または(メタ) アクリル酸ヒドロキシ銅塩成分単位含有共重合体である請求項 1～4 のいずれかに記載の防汚塗料組成物。

【請求項 6】 上記重合性不飽和カルボン酸金属化合物成分単位含有共重合体 (a) が、金属原子に結合したヒドロキシ基不含の重合性不飽和カルボン酸金属塩成分単位含有共重合体である請求項 1 に記載の防汚塗料組成物。

【請求項 7】 上記重合性不飽和カルボン酸金属化合物成分単位含有共重合体 (a) が、一般式 [II] :

$R^1-COO-M-L_n$  ..... [II]

〔式 [II] 中、 $R^1$  は、 $CH_2=C(CH_3)-$ 、 $CH_2=CH-$ 、 $HOOC-CH=CH-$ 、 $HOOC-CH=C(CH_3)-$  のうちのいずれかの式で示される、不飽和結合を含有する有機基を示し、これら式中の  $-COOH$  は金属塩またはエステルを形成していてもよい。M は金属原子を示し、L は、有機酸残基： $-O-COR^2$  を示し、 $R^2$  は炭素数 1～25 の範囲にあり、鎖式アルキル基、脂環式アルキル基、芳香族炭化水素基、アラルキル基、n は金属 M の原子価数 - 1 の数を示す。〕で表される重合性不飽和カルボン酸金属塩から誘導される成分単位を含有する共重合体である請求項 6 に記載の防汚塗料組成物。

【請求項 8】 上記重合性不飽和カルボン酸金属化合物成分単位含有共重合体 (a) が、金属原子に結合したヒドロキシ基不含の (メタ) アクリル酸金属塩成分単位含有共重合体である請求項 6 または 7 に記載の防汚塗料組成物。

【請求項 2】 上記重合性不飽和カルボン酸金属化合物成分単位含有共重合体 (a) が、重合性不飽和カルボン酸ヒドロキシ金属塩成分単位含有共重合体である請求項 1 に記載の防汚塗料組成物。

【請求項 3】 上記重合性不飽和カルボン酸金属化合物成分単位含有共重合体 (a) が、

..... [I]

【請求項 9】 上記重合性不飽和カルボン酸金属化合物成分単位含有共重合体 (a) が、亜鉛または銅原子に結合したヒドロキシ基不含の (メタ) アクリル酸亜鉛塩または銅塩成分単位含有共重合体である請求項 6～8 のいずれかに記載の防汚塗料組成物。

【請求項 10】 上記重合性不飽和カルボン酸金属化合物成分単位含有共重合体 (a) が、(メタ) アクリル酸亜鉛塩または銅塩単量体 (イ)、この単量体 (イ) と共重合可能な他の単量体 (ロ) を共重合してなり、上記 (メタ) アクリル酸亜鉛塩または銅塩単量体 (イ) から誘導される成分単位を 2～65 重量%、共重合可能な他の単量体 (ロ) から誘導される成分単位を 35～98 重量% (成分単位 (イ) + (ロ) = 100 重量%) で含まれている重合性不飽和カルボン酸金属塩成分単位含有共重合体である請求項 9 に記載の防汚塗料組成物。

【請求項 11】 上記重合性不飽和カルボン酸金属化合物成分単位含有共重合体 (a) が、重合性不飽和カルボン酸シリルエステル成分単位含有共重合体である請求項 1 に記載の防汚塗料組成物。

【請求項 12】 上記重合性不飽和カルボン酸金属化合物成分単位含有共重合体 (a) が、一般式 [III] :

$R^1-COO-Si(L^1L^2L^3)$  [III]

〔式 [III] 中、 $R^1$  は  $CH_2=C(CH_3)-$ 、 $CH_2=CH-$ 、 $HOOC-CH=CH-$ 、 $HOOC-CH=C(CH_3)-$  のうちのいずれかの式で示される、不飽和結合を含有する有機基を示し、これら式中の  $-COOH$  は金属塩またはエステルを形成していてもよい。 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^3$  は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ炭素原子数が 1～20 の範囲にあり、鎖式アルキル基、脂環式アルキル基、芳香族炭化水素基、アラルキル基およびそれらの置換体のいずれかを示す。〕で表されるシリル不飽和カルボキシレート単量体から誘導される成分単位およびこれと共重合可能な不飽和単量体成分単位からなる共重合体である請求項 11 に記載された防汚塗料組成物。

【請求項 13】 上記重合性不飽和カルボン酸金属化合物成分単位含有共重合体 (a) が、シリル (メタ) アクリレートおよびこれと共重合可能な不飽和単量体を共重合した共重合体である請求項 11 または 12 に記載の防汚塗料組成物。

【請求項 14】 上記銅系複合体粉末 (b) が、亜酸化銅 (酸化第一銅) の表面を酸化第二銅で被覆されたもので

ある請求項1～13のいずれかに記載の防汚塗料組成物。

【請求項15】上記銅系複合体粉末(b)が、亜酸化銅粒子の表面を酸化処理することにより形成された、亜酸化銅と酸化銅からなる組成物である請求項1～14のいずれかに記載の防汚塗料組成物。

【請求項16】上記銅系複合体粉末(b)が、80～99重量%の量の亜酸化銅と20～1重量%の量の酸化第二銅(両者の合計100重量%)からなることを特徴とする請求項1～15のいずれかに記載の防汚塗料組成物。

【請求項17】上記(a)成分および(b)成分の合計100重量部に対して、(a)成分を2～50重量部、(b)成分を50～98重量部の量で含有する請求項1～16のいずれかに記載の防汚塗料組成物。

【請求項18】上記(a)成分および(b)成分に加えて、さらに有機防汚剤(c)を含有する請求項1～17のいずれかに記載の防汚塗料組成物。

【請求項19】上記防汚剤(c)が、トリフェニルボロンアミン錯体、テトラフェニルボロンアンモニウム塩、金属ピリチオン類、N,N-ジメチルジクロロフェニル尿素、2,4,6-トリクロロフェニルマレイミド、2-メチルチオ-4-tert-ブチルアミノ-6-シクロプロピルアミノ-s-トリアジン、4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンおよび2,4,5,6-テトラクロロイソフタロラトリルからなる群から選ばれた少なくとも1種の有機防汚剤である請求項18に記載の防汚塗料組成物。

【請求項20】上記有機防汚剤(c)が、トリフェニルボロン・アミン錯体またはテトラフェニルボロン・アンモニウム塩である請求項18または19に記載の防汚塗料組成物。

【請求項21】上記有機防汚剤(c)が、トリフェニルボロン・アミン錯体またはテトラフェニルボロン・アンモニウム塩と、金属ピリチオン類との併用系である請求項18～20のいずれかに記載の防汚塗料組成物。

【請求項22】上記有機防汚剤(c)が、金属ピリチオン類である請求項18または19に記載の防汚塗料組成物。

【請求項23】上記金属ピリチオン類(c)が銅ピリチオンまたは亜鉛ピリチオンである請求項18～22のいずれかに記載の防汚塗料組成物。

【請求項24】上記有機防汚剤(c)が、4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンである請求項18～23のいずれかに記載の防汚塗料組成物。

【請求項25】上記有機防汚剤(c)が、金属ピリチオン類と4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンである請求項18～24のいずれかに記載の防汚塗料組成物。

【請求項26】請求項1～25のいずれかに記載の防汚塗料組成物から形成されたことを特徴とする防汚塗膜。

【請求項27】海水と接触する船舶外板または水中構造物の表面が、請求項1～25のいずれかに記載の防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜で被覆されていることを特徴とする船舶または水中構造物。

【請求項28】海水と接触する船舶外板または水中構造物の表面に、請求項1～25のいずれかに記載の防汚塗料組成物を塗付し、防汚塗膜を形成させることを特徴とする船舶または水中構造物の防汚方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、防汚塗料組成物、防汚塗膜、該防汚塗膜で被覆された船舶または水中構造物、船舶外板または水中構造物の塗装方法に関し、さらに詳しくは、加水分解性が長期間持続し、長期防汚性に優れた防汚塗膜を形成できるような防汚塗料組成物、防汚塗膜、該防汚塗膜で被覆された船舶または水中構造物ならびに船舶外板または水中構造物の防汚方法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】船舶用防汚塗料には、従来、防汚剤として有機スズ等の有機化合物が従来用いられていたが、近年では生体系への安全性の観点から、このような防汚剤の使用が再検討されている。これに代わる防汚剤として、最近では亜酸化銅、チオシアン化銅を主成分とし、これに有機錫不含の各種防汚剤すなわち非有機錫系防汚剤を配合することにより、亜酸化銅等を主成分とする防汚剤の防汚性能の向上を図ったものが検討されてきた。

【0003】①特開平5-171066号公報には、(a)二重結合を2～3個有し、かつ金属を含有する重合性単量体2～30重量%、(b)水酸基および／またはアミノ基を含有するビニル単量体2～30重量%および(c)共重合可能な他の単量体40～96重量%からなる加水分解性の共重合体をビヒクル成分とする防汚性塗料組成物が開示され、これに防汚剤として亜酸化銅、亜鉛華、ビス(ジメチルジチオカルバミン酸)亜鉛を配合したものがあげられ、長期間防汚性が持続される旨記載されている。

【0004】②特開平8-209005号公報には、 $R_p-COO-M-OH$  (式中、 $R_p$ は基体樹脂を示し、 $M$ は2価の金属原子を示す。)で表される分子内に金属カルボキシレートをも有する樹脂を有効成分とする防汚性樹脂組成物が開示され、 $M$ としては、2価の金属原子の銅、亜鉛、カルシウム、マグネシウム、鉄があげられている。この樹脂は、優れた防汚作用を有し、防汚塗料に使用できる旨記載されている。

【0005】③特開平9-286933号公報には、 $R_p-COOM-OH$  (式中、 $R_p$ は基体樹脂を示し、 $M$

は2価の金属原子を示す。)で表される分子内に金属カルボキシレートを有する樹脂(A)及び亜酸化銅等の防汚剤(B)を有効成分とする防汚塗料組成物が開示され、Mとしては、同上の2価の金属原子があげられ、また上記樹脂(A)と併用可能な樹脂成分として、ロジン(c)があげられている。該公報には、この組成物は優れた防汚効果を発揮できる旨記載されている。

【0006】しかしながら、上記①～③の各公報に記載の防汚塗料組成物からなる防汚塗料および塗膜では、含まれる樹脂(共重合体)が、例えば、銅(メタ)アクリレート系共重合体などであり、含まれる防汚剤が亜酸化銅であるような場合には、研磨性(消耗度)の継続性(持続性)の点で問題があり、また貯蔵安定性の点では、併用する防汚剤によっては防汚剤が分解したり、また塗料の保管または保存時に粘度が増加し、ゲル化が生ずるという問題点がある。また、塗膜の研磨性を上げるために、共重合体中に、共重合可能な親水性モノマーなどから誘導される成分単位を導入しなければならないという問題点もある。このため例えば従来のような亜酸化銅等を配合した防汚塗料組成物からなるこれらの塗膜では、初期防汚性を有していても、経時的に消耗度が低下し、長期の防汚性が充分でないとの問題点がある。

【0007】このため、船舶・水中構造物の進水または浸漬初期(これらをまとめて、単に初期とも言う。)から安定した適度な塗膜消耗速度を有し、船底等への付着生物に対して優れた防汚性能を長期継続的に発揮し得るような塗膜を形成できる非錫系防汚塗料組成物の出現が求められていた。そこで、本発明者らは、鋭意研究を重ねたところ、重合性不飽和カルボン酸金属化合物成分単位含有共重合体(a)と特定の銅系複合体粉末(b)とを含有する非錫系の防汚塗料組成物が長期間の貯蔵安定性に優れ、この防汚塗料組成物からなる塗膜が、驚くべきことに適度な加水分解性能、すなわち適度な塗膜溶出速度を長期に継続して有し、船舶への付着生物に対して優れた防汚性能を長期継続的に発揮できることなどを見出して本発明を完成するに至った。

【0008】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、防汚塗料組成物の長期保存安定性に優れ、該塗料組成物から形成された塗膜が水中浸漬初期から適度な塗膜消耗速度を有し、加水分解性が長期間持続し、船舶または水中構造物等への付着生物に対して優れた防汚性能を長期継続的に発揮し得るような塗膜を形成することができる非錫系の防汚塗料組成物を提供することを目的としている。

【0009】本発明は、この防汚塗料組成物から形成されており環境汚染のおそれが少なく、浸漬初期から適度な塗膜消耗速度を有し、長期防汚性に優れた防汚塗膜および該防汚塗膜で被覆された船舶または水中構造物ならびに該防汚塗料組成物を用いた船舶外板または水中構造

物表面の防汚方法を提供することを目的としている。

【0010】

【発明の概要】本発明の防汚塗料組成物は、(a)重合性不飽和カルボン酸金属化合物成分単位含有共重合体、および(b)銅系複合体粉末(b)を含有してなり、該銅系複合体粉末(b)が、銅粉および/または無機銅化合物と、その表面を被覆する粒子状および/または層状の酸化銅(無機銅化合物と同一のものを除く。)とからなることを特徴としている。

10 【0011】本発明の防汚塗料組成物において、重合性不飽和カルボン酸金属化合物成分単位含有共重合体

(a)は、下記(i)～(iii)の何れかであることが好ましい。すなわち、(i)重合性不飽和カルボン酸ヒドロキシ金属塩成分単位含有共重合体、たとえば(メタ)アクリル酸ヒドロキシ金属塩成分単位含有共重合体であることが好ましく、さらには(メタ)アクリル酸ヒドロキシ亜鉛塩成分単位含有共重合体または(メタ)アクリル酸ヒドロキシ銅塩成分単位含有共重合体であることが好ましく、あるいは、(ii)金属原子に結合したヒドロキシ基不含の重合性不飽和カルボン酸金属塩成分単位含有共重合体、たとえば金属原子に結合したヒドロキシ基不含の(メタ)アクリル酸ヒドロキシ金属塩成分単位含有共重合体であることが好ましく、さらには亜鉛原子または銅原子に結合したヒドロキシ基不含の(メタ)アクリル酸亜鉛塩成分単位含有共重合体または(メタ)アクリル酸銅塩成分単位含有共重合体であることが好ましく、または(iii)重合性不飽和カルボン酸シリルエステル成分単位含有共重合体、たとえばシリル(メタ)アクリレート成分単位含有共重合体であることが好ましい。

30 【0012】本発明の防汚塗料組成物において、上記銅系複合体粉末(b)が亜酸化銅(酸化第一銅)の表面を酸化第二銅で被覆されたものであることが望ましい。本発明においては、上記銅系複合体粉末(b)が80～99重量%の量の亜酸化銅と、20～1重量%の酸化第二銅とからなることが望ましい。このような銅系複合体粉末(b)は、亜酸化銅の表面を、酸化処理することにより形成されたものであることが望ましい。

40 【0013】本発明の防汚塗料組成物において、上記(a)成分および(b)成分の合計100重量部に対して、(a)成分を2～50重量部、(b)成分を50～98重量部の量で含有することが望ましい。本発明の防汚塗料組成物において、上記(a)成分、(b)成分に加えて、さらに有機防汚剤(c)が含まれていることが好ましい。

50 【0014】本発明の防汚塗料組成物において、上記有機防汚剤(c)が、トリフェニルボロン・アミン錯体、テトラフェニルボロン・アンモニウム塩、金属ピリチオン類、N,N-ジメチルジクロロフェニル尿素、2,4,6-トリクロロフェニルマレイミド、2-メチルチオ-4-tert-ブチルアミノ-6-シクロプロピルアミ

ノー s - トリアジン、4, 5 - ジクロロ - 2 - n - オクチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン、2, 4, 5, 6 - テトラクロロイソフタロニトリルからなる群から選ばれた少なくとも1種であることが好ましく、さらには、上記有機防汚剤 (c) がトリフェニルボロン・アミン錯体、テトラフェニルボロン・アンモニウム塩、金属ピリチオン類および／または4, 5 - ジクロロ - 2 - n - オクチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オンであることが好ましく、また上記何れの場合においても、金属ピリチオン類としては銅ピリチオンまたは亜鉛ピリチオンであることが望ましい。

【0015】本発明の船舶または水中構造物は、海水と接触する船舶外板または水中構造物の表面が、上記の何れかに記載の防汚塗料組成物を塗布硬化してなる防汚塗膜にて被覆されていることを特徴としている。本発明の船舶外板または水中構造物の防汚方法は、海水と接触する船舶外板または水中構造物の表面に、上記のいずれかに記載の防汚塗料組成物を塗布し、防汚塗膜を形成することを特徴としている。

【0016】本発明の防汚塗料組成物は、長期間の貯蔵安定性に優れ、これを基材表面に塗布硬化させれば、得られる塗膜は、水中浸漬直後から適度な塗膜消耗速度を有し、加水分解性が長期間持続し、船舶または水中構造物付着生物に対して優れた防汚性能を長期継続的に発揮し得るような非錫系の防汚塗料組成物が提供される。本発明の防汚塗膜およびその塗膜で被覆された船舶は、この防汚塗料組成物から形成されており環境汚染の恐れが少なく、付着生物に対して長期防汚性に優れている。

【0017】本発明の船舶外板の防汚方法では環境汚染のおそれが少ない。

【0018】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る防汚塗料組成物について具体的に説明する。

〔防汚塗料組成物〕本発明に係る防汚塗料組成物（単に、塗料組成物、防汚塗料ともいう）は、上記のように重合性不飽和カルボン酸金属化合物から誘導される成分単位を含有する共重合体である重合性不飽和カルボン酸金属化合物成分単位含有共重合体 (a) と、銅系複合体粉末 (b) とを含有している。この銅系複合体粉末

(b) は、銅および／または無機銅化合物と、その表面を被覆する粒子状および／または層状（箔状、膜状）の酸化銅とから構成されており、この銅系複合体粉末

(b) は前記の無機銅化合物とは別異の化合物である。なお、本明細書においては、化合物 (X) から誘導される成分単位を含有する共重合体を、「化合物 (X) 含有共重合体」、「共重合体 (X)」等と言うことがある。

【0019】以下、この防汚塗料組成物中に含まれる各成分について、順次説明する。

下記一般式 [I] :  $R^1 - COOM - OH \quad \cdots \cdots [I]$

〔式 [I] 中、 $R^1$  は  $CH_2 = C(CH_3) -$ 、 $CH_2 = C$

＜重合性不飽和カルボン酸金属化合物成分単位含有共重合体 (a)＞本発明の防汚塗料に使用される上記重合性不飽和カルボン酸金属化合物成分単位含有共重合体

(a) としては、(i) 重合性不飽和カルボン酸ヒドロキシ金属塩成分単位含有共重合体、たとえば (メタ) アクリル酸金属塩成分単位含有共重合体、(ii) 金属原子に結合したヒドロキシ基不含の重合性不飽和カルボン酸金属塩成分単位含有共重合体、たとえば金属原子に結合したヒドロキシ基不含の (メタ) アクリル酸金属塩成分単位含有共重合体、または (iii) 重合性不飽和カルボン酸シリルエステル成分単位含有共重合体、たとえばシリル (メタ) アクリレート成分単位含有共重合体が用いられる。

【0020】本発明の防汚塗料に使用される重合性不飽和カルボン酸金属化合物成分単位含有共重合体 (a) を構成する金属原子としては、周期律表の Ib、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb、VIb、VIIb、VIII 族の金属原子があげられ、具体的には Cu、Zn、Ni、Co、Pb、Al、Mg、Sn、Si、Ge 等の2価以上の金属原子があげられ、中でも Cu、Zn、Si がとくに好ましい。

【0021】上記重合性不飽和カルボン酸金属化合物成分単位含有共重合体 (a) を構成する金属原子が Cu、Zn、Ni、Co、Pb、Al、Mg であるときには、下記重合性不飽和カルボン酸金属化合物成分単位は重合性不飽和カルボン酸金属塩成分単位を形成していることが多く、上記金属原子が Si であるときには、下記重合性不飽和カルボン酸金属化合物成分単位は重合性不飽和カルボン酸シリルエステル成分単位を形成していることが多い。

【0022】本発明の重合性不飽和カルボン酸金属化合物成分単位含有共重合体 (a) を構成する不飽和カルボン酸成分として、具体的にはアクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などを例示することができるが、アクリル酸、メタアクリル酸であることがとくに好ましく、これらアクリル酸とメタアクリル酸とをまとめて (メタ) アクリル酸とも言う。

【0023】重合性不飽和カルボン酸ヒドロキシ金属塩成分単位含有共重合体 (i)

本発明で用いられる重合性不飽和カルボン酸ヒドロキシ金属塩成分単位含有共重合体 (i)、たとえば (メタ) アクリル酸ヒドロキシ金属塩成分単位含有共重合体〔ヒドロキシ金属 (メタ) アクリレート成分単位含有共重合体〕は、ビヒクル成分として長期微水溶性を有し塗膜に長期防汚性を付与する働きを有し、この (メタ) アクリル酸ヒドロキシ金属塩成分単位含有共重合体としては、特開平8-209005号公報、特開平9-286933号公報に記載されているような、

50  $H -$ 、 $HOOC - CH = CH -$ 、 $HOOC - CH = C$

( $\text{CH}_3$ ) — のうちのいずれかの式で示される、不飽和結合を含有する有機基を示し、上記式中のカルボキシル基： $-\text{COOH}$ は金属塩またはエステルを形成していてもよい。Mは金属原子、好ましくは亜鉛原子または銅原子を示す。] で表される、分子内に重合性不飽和カルボン酸ヒドロキシ金属塩単量体から誘導される成分単位を有する共重合体であることが好ましい。

【0024】前記一般式 [I] で表される分子内に重合性不飽和カルボン酸ヒドロキシ金属塩単量体成分単位

[I] を含有する共重合体 (共重合体 [I] とも言う。) として、具体的には (メタ) アクリル酸ヒドロキシ金属塩成分単位含有共重合体、たとえば (メタ) アクリル酸ヒドロキシ亜鉛塩成分単位含有共重合体または (メタ) アクリル酸ヒドロキシ銅塩成分単位含有共重合体等が挙げられる。

【0025】このような共重合体 [I] は、分子内にカルボキシル基を有する共重合体 (原料) に、2 価の金属の酸化物または水酸化物、たとえば亜鉛 (または銅) の酸化物あるいは水酸化物を少量の水の存在下で反応させることにより得ることができる。この反応の際には、上記金属酸化物または金属水酸化物、たとえば亜鉛 (または銅) の酸化物あるいは水酸化物は、上記原料用共重合体 (樹脂) 中のカルボキシル基 1 モルに対して 0.1 ~ 1 モルの量で用いられ、また水はカルボキシル基 1 モルに対して 0.1 ~ 1 モルの量で用いられる。

【0026】本発明において、上記重合性不飽和カルボン酸金属化合物成分単位含有共重合体 (i) の具体的な合成法としては、特開平 9-286933 号公報に記載されているように、分子内にカルボキシル基を有する共重合体に、該共重合体の 0.5 ~ 5 重量% の水と、付加させたい 2 価の金属である金属酸化物または水酸化物、たとえば亜鉛 (または銅) の酸化物あるいは水酸化物とを添加し、さらに必要により極少量の混濁防止用の極性溶媒をも添加し、50 ~ 200℃ の温度で 1 ~ 20 時間反応させればよい。

【0027】分子内にカルボキシル基を有する共重合体としては、好ましくは、(メタ) アクリル酸等、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの重合性不飽和カルボン酸単量体と、これらの重合性不飽和カルボン酸単量体と共重合しうる他の単量体とを共重合させることにより、形成させることができる。なお、カルボキシル基を含有する限り、これ以外の種々のビニル重合体、ポリエステル、ポリウレタン、天然樹脂なども使用可能である。

【0028】上記重合性不飽和カルボン酸ヒドロキシ金属塩単量体または重合性不飽和カルボン酸単量体と共重合しうる他の単量体としては、たとえば、(メタ) アクリル酸エステル系単量体類としては、具体的には、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、n-プロピル (メタ) アクリレート、イソプロピル

(メタ) アクリレート、n-ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、t-ブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) アクリレート、2-メトキシエチル (メタ) アクリレート、2-エトキシプロピル (メタ) アクリレート、2-プロポキシエチル (メタ) アクリレート、2-ブトキシエチル (メタ) アクリレート、メトキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、エトキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、エトキシエチレングリコール (メタ) アクリレート等の脂肪族系の単量体；シクロヘキシル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、等の脂環族系の単量体；フェニル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート等の芳香族系単量体、ジエチルマレエート、ジイソプロピルマレエート、ジイソプロピルマレエート、ジブチルイタコネート、エチルステアリン酸亜鉛マレエート、イソプロピルーオレイン酸銅マレエート、ヘキシルーバーサチック酸銅マレエート、イソプロピルーラウリル酸亜鉛マレエート、ブチルーアビエチン酸銅マレエート等があげられる。

【0029】上記重合性不飽和カルボン酸ヒドロキシ金属塩含有単量体または重合性不飽和カルボン酸単量体と共重合しうる他の単量体としては、具体的には、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、3-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート等水酸基を 1 個有する不飽和単量体；2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート等の 2 ~ 3 量体；グリセロール (メタ) アクリレート等の水酸基を複数個有する単量体等の水酸基含有不飽和系単量体があげられる。

【0030】また、上記重合性不飽和カルボン酸ヒドロキシ金属塩単量体または重合性不飽和カルボン酸単量体と共重合しうる他の単量体として、具体的には、(メタ) アクリルアミド、ブチルアミノエチル (メタ) アクリレート等のアミノ基またはアミド基含有単量体；ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノブチル (メタ) アクリレート、ジブチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド等の、第一 ~ 第三のアミノ基またはアミド基を有する単量体があげられる。

【0031】また、上記重合性不飽和カルボン酸ヒドロキシ金属塩含有単量体または重合性不飽和カルボン酸単量体と共重合しうる他の単量体として、具体的には、ス



チレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、(メタ)アクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等があげられる。このような不飽和単量体(Ⅱ)は、それぞれ1種または2種以上組み合わせて用いることができる。

【0032】上記2価金属である亜鉛(または銅)の酸化物あるいは水酸化物としては、酸化亜鉛、水酸化亜鉛[Zn(OH)<sub>2</sub>]、酸化銅、水酸化銅[Cu(OH)<sub>2</sub>]があげられる。重合反応に使用される極性溶媒としては、ブタノール等のアルコール系、ケトン系、エステル系、エーテル系のものが用いられる。

【0033】上記重合性不飽和カルボン酸ヒドロキシ金属塩成分単位含有共重合体(i)、たとえば(メタ)アクリル酸ヒドロキシ金属塩成分単位含有共重合体は、ビヒクル成分として長期微水溶性を有し塗膜に長期防汚性を付与する働きを有し、この重合性不飽和カルボン酸ヒドロキシ金属塩成分単位含有共重合体としては、重合性単量体の重合性不飽和カルボン酸ヒドロキシ金属塩単量体(i)および該重合性不飽和カルボン酸ヒドロキシ金属塩単量体と共重合可能な「他の単量体」(Ⅱ)を共重合してなるものであり、重合性不飽和カルボン酸ヒドロキシ



[式(II)中、R<sup>1</sup>は、CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)—、CH<sub>2</sub>=CH—、HOOC—CH=CH—、HOOC—CH=C(CH<sub>3</sub>)—等のうちのいずれかの式で示される不飽和結合を含有する有機基を示し、これら式中のカルボキシル基：—COOHは、金属またはアルコール等と反応して、金属塩またはエステルを形成していてもよい。Mは金属原子を示し、Lは有機カルボン酸残基：—OCOR<sup>2</sup>を示し、R<sup>2</sup>は炭素数1～25の範囲にあり、鎖式アルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、アラルキル基のいずれかを示し、nは金属Mの原子価数-1の数を示す。]で表される重合性不飽和カルボン酸金属塩から誘導される成分単位を含有する共重合体である。

【0036】上記Lがカルボン酸残基(—OCOR<sup>2</sup>)である場合、このような基を誘導し得るカルボン酸(HOOCOR<sup>2</sup>)としては、鎖状、脂環式、芳香環などを有していてもよく、主に1価のカルボン酸であるプロピオン酸、吉草酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ステアリン酸、パーサチック酸、アビエチン酸(ロジン中に含有される酸)、ナフテン酸、(メタ)アクリル酸、安息香酸などがあげられる。

【0037】上記一般式(II)で表される重合性不飽和カルボン酸金属塩単量体として、たとえば(メタ)アクリル酸金属塩単量体として具体的には、例えば、メタクリル酸亜鉛：[CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)—COO—]<sub>2</sub>Zn]、アクリル酸亜鉛：[CH<sub>2</sub>=CH—COO—]<sub>2</sub>Zn]、メタクリル酸マグネシウム：[CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)—COO—]<sub>2</sub>Mg]、アクリル酸マグネシウム：[CH<sub>2</sub>=CH—COO—]<sub>2</sub>Mg]、メタクリ

金属塩単量体(i)由来の成分単位が通常2～65重量%、該不飽和単量体(i)と共重合可能な他の単量体(Ⅱ)由来の成分単位が残部量すなわち35～98重量%(成分単位(i)+(Ⅱ)の合計を100重量%)で含まれているものがあげられる。

【0034】本発明の防汚塗料組成物において、不飽和カルボン酸ヒドロキシ金属塩成分単位含有共重合体

(i)、たとえば(メタ)アクリル酸ヒドロキシ金属塩成分単位含有共重合体の数平均分子量は、通常、1,000～50,000、好ましくは3,000～20,000であり、ガラス転移温度T<sub>g</sub>は、-10℃～+60℃、好ましくは+10～+40℃であり、酸価は、80～200である。

【0035】金属原子に結合したヒドロキシ基を含有していない

重合性不飽和カルボン酸金属塩成分単位含有共重合体(i)

本発明において、金属原子に結合したヒドロキシ基を含有していない重合性不飽和カルボン酸金属塩成分単位含有共重合体(ii)を構成する重合性不飽和カルボン酸金属塩成分単位(イ)として、一般式(II)：



ル酸銅：[CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)—COO—]<sub>2</sub>Cu]、アクリル酸銅：[CH<sub>2</sub>=CH—COO—]<sub>2</sub>Cu]、パーサチック酸亜鉛メタクリレート：[CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)—COO—](C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>C—COO—Zn]、パーサチック酸亜鉛アクリレート：[CH<sub>2</sub>=CH—COO—](C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>C—COO—Zn]、ナフテン酸亜鉛メタクリレート：[CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)—COO—](ナフテン酸残基)Zn]、ナフテン酸亜鉛アクリレート：[CH<sub>2</sub>=CH—COO—](ナフテン酸残基)Zn]、安息香酸亜鉛メタクリレート：[CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)—COO—](C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)COO—Zn]、安息香酸亜鉛アクリレート：[CH<sub>2</sub>=CH—COO—](C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)COO—Zn]、安息香酸マグネシウムメタクリレート：[CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)—COO—](C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)COO—Mg]、パーサチック酸マグネシウムアクリレート：[CH<sub>2</sub>=CH—COO—](C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>C—COO—Mg]、パーサチック酸銅メタクリレート：[CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)—COO—](C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>C—COO—Cu]、安息香酸銅メタクリレート：[CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)—COO—](C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)COO—Cu]、ナフテン酸銅メタクリレート：[CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)—COO—](ナフテン酸残基)Cu]、ナフテン酸銅アクリレート：[CH<sub>2</sub>=CH—COO—](ナフテン酸残基)Cu]、エチルステアリン酸亜鉛マレエート、イソプロピルーオレイン酸銅マレエート、ヘキシルーパーサチック酸銅マレエート、イソプロピルーラウリル酸亜鉛フマレート、ブチルアビエ

チン酸銅フマレート等を例示することができる。

【0038】上記一般式[II]で表される重合性不飽和カルボン酸金属塩単量体、たとえば(メタ)アクリル酸金属塩単量体(i)と共重合可能な「他の単量体」(ii)としては、脂肪族系、脂環族系、芳香族系不飽和単量体等のいずれであってもよく、たとえば、上記重合性不飽和カルボン酸ヒドロキシ金属塩成分単位含有共重合体(i)を構成する重合性不飽和カルボン酸ヒドロキシ金属塩単量体と共重合しうる他の単量体として例示した不飽和単量体が同様に使用できる。このような不飽和単量体(ii)は、それぞれ1種または2種以上組み合わせる用いることができる。

【0039】本発明において、金属原子に結合したヒドロキシ基を含有していない上記重合性不飽和カルボン酸金属塩成分単位含有共重合体(ii)、たとえば(メタ)アクリル酸金属塩成分単位含有共重合体は、ビヒクル成分として長期微水溶性を有し塗膜に長期防汚性を付与する働きを有し、この重合性不飽和カルボン酸金属塩成分単位含有共重合体(ii)としては、重合性不飽和カルボン酸金属塩単量体(i)および該重合性不飽和カルボン酸金属塩単量体と共重合可能な「他の単量体」(ii)を共重合してなるものであり、重合性不飽和カルボン酸金属塩(i)由来の成分単位が通常2～65重量%、単量体(i)と共重合可能な他の単量体(ii)由来の成分単位が残部量すなわち35～98重量%(成分単位(i)+(ii)の合計を100重量%)で含まれている。

【0040】不飽和単量体(i)および(ii)が共重合される重合性不飽和カルボン酸金属塩成分単位含有共重合体(ii)、たとえば(メタ)アクリル酸金属塩成分単位含有共重合体の数平均分子量は、通常、5,000～100,000であり、ガラス転移温度T<sub>g</sub>は、通常-20℃～+50℃である。本発明において、重合性不飽和カルボン酸金属塩成分単位含有共重合体(ii)、たとえば(メタ)アクリル酸金属塩成分単位含有共重合体を製造する方法としては、次の(1)～(3)のいずれかの方法を採用することが可能である。これらの共重合体は、特公平7-64985号公報、特開平4-80205号公報、特開平4-80269号公報、特開平4-80270号公報、特開昭63-128008号公報、特開昭63-128084号公報、特開平1-16809号公報、特開平5-171066号公報等および特開平10-158547号公報に開示された方法に準じることにより、容易に製造することができる。



[式[III]中、R<sup>1</sup>はCH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-、CH<sub>2</sub>=CH-、HOOC-CH=CH-、HOOC-CH=C(CH<sub>3</sub>)-等のうちのいずれかの式で示される不飽和結合を含む有機基を示し、これら式中の-COOHは、金属またはアルコール等と反応して金属塩またはエステルを形成していてもよい。L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、L<sup>3</sup>は互いに

たとえば、次の方法を例示することができる。

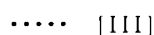
【0041】(1)その第一の方法として、重合性不飽和カルボン酸金属塩単量体[具体的には(メタ)アクリル酸金属塩単量体等](i)およびこの単量体(i)と共重合可能な他の単量体(ii)を有機溶剤と混合し、ターシャリーブチルパーオキシオクトエート(t-BPO)等のラジカル重合開始剤の存在下に、60～180℃の温度で5～14時間溶液重合させることにより、形成させることができる。

【0042】(2)その第二の方法として、重合性不飽和カルボン酸単量体[具体的には(メタ)アクリル酸等](i)、この単量体(i)と共重合可能な他の単量体(ii)、および「飽和脂肪族カルボン酸金属塩、飽和脂環式カルボン酸金属塩、あるいは芳香族カルボン酸金属塩」(iii)を有機溶剤と混合し、ターシャリーブチルパーオキシオクトエート(t-BPO)等のラジカル重合開始剤の存在下に、60～180℃の温度で5～14時間溶液重合させることにより、形成させることができる。

【0043】(3)その第三の方法として、重合性不飽和カルボン酸単量体[具体的には(メタ)アクリル酸等](i)およびこの単量体(i)と共重合可能な他の単量体(ii)を有機溶剤と混合し、ターシャリーブチルパーオキシオクトエート(t-BPO)等のラジカル重合開始剤の存在下に、60～180℃の温度で5～14時間溶液重合させることにより、重合性不飽和カルボン酸単量体成分単位[具体的には(メタ)アクリル酸(i)から誘導される成分単位](i)およびこの単量体(i)と共重合可能な他の単量体(ii)から誘導される成分単位からなる共重合体を形成させ、さらに引き続いて、この共重合体に、「飽和脂肪族カルボン酸金属塩、飽和脂環式カルボン酸金属塩、あるいは芳香族カルボン酸金属塩」(iii)を反応させるか、またはこの共重合体に「飽和脂肪族カルボン酸、飽和脂環式カルボン酸または芳香族カルボン酸」(iv-1)と「上記と同種の金属を含有する金属塩化合物、上記と同種の金属を含有するその他の化合物」(iv-2)を反応させることにより、形成させることができる。

【0044】重合性不飽和カルボン酸シリルエステル成分単位含有共重合体(iii)

本発明において、重合性不飽和カルボン酸シリルエステル成分単位含有共重合体(iii)、たとえばシリル(メタ)アクリレート成分単位含有共重合体は、一般式[III]：



同一でも異なってもよく、それぞれ炭素原子数が1～20の範囲にあり、鎖式アルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基およびそれらの置換体のうちの何れかを示す。]で表される重合性不飽和カルボン酸シリルエステル単量体およびこれと共重合可能な不飽和単量体を共重合してなる共重合体である。

【0045】重合性不飽和カルボン酸シリルエステル単量体(iii)の珪素原子に結合した $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ炭素原子数が1～20の範囲にあり、直鎖または分岐アルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基を示し、 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ のうちの少なくとも1個、好ましくは2個、とくに好ましくは3個が分岐アルキル基、脂環式炭化水素基または芳香族炭化水素基であることが好ましく、とくに分岐アルキル基または脂環式炭化水素基の何れかであることが好ましい。

【0046】具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソブチル基、*n*-アミル基、イソアミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基などのアルキル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などのシクロアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基などの芳香族炭化水素基などを例示することができる。

【0047】上記一般式[III]で表される重合性不飽和カルボン酸シリルエステル(単量体)として、具体的には下記のシリル(メタ)アクリレート为例示することができる。トリメチルシリル(メタ)アクリレート、トリエチルシリル(メタ)アクリレート、トリ*n*-プロピルシリル(メタ)アクリレート、トリイソプロピルシリル(メタ)アクリレート、トリ*n*-ブチルシリル(メタ)アクリレート、トリ*sec*-ブチルシリル(メタ)アクリレート、トリ*tert*-ブチルシリル(メタ)アクリレート、トリイソブチルシリル(メタ)アクリレート、トリフェニルシリル(メタ)アクリレート、メチル-ジイソプロピルシリル(メタ)アクリレート、エチル-ジイソプロピルシリル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル-ジイソプロピルシリル(メタ)アクリレート、イソブチル-ジイソプロピルシリル(メタ)アクリレート、*sec*-ブチル-ジイソプロピルシリル(メタ)アクリレート、フェニル-ジイソプロピルシリル(メタ)アクリレート、フェニル-ジ*sec*-ブチルシリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシルフェニル-ジイソプロピルシリル(メタ)アクリレート、フェニル-ジ*tert*-ブチルシリル(メタ)アクリレート、フェニル-ジイソブチルシリル(メタ)アクリレート、ジエチル-イソプロピルシリル(メタ)アクリレート、ジエチル-イソブチルシリル(メタ)アクリレート、ジ*n*-ブチル-イソプロピルシリル(メタ)アクリレート、ジイソブチル-イソプロピルシリル(メタ)アクリレート、ジ*sec*-ブチル-イソプロピルシリル(メタ)アクリレート、ジシクロヘキシルフェニル-イソプロピルシリル(メタ)アクリレート、ジフェニル-*sec*-ブチルシリルアクリレート、ジフェニル-*tert*-ブチルシリルアクリレート、ジフェニルイソブチルシリルアクリレート、ビス(トリイソプロピルシリル)マレエート、ビス

(トリイソプロピルシリル)フマレート、エチル-トリイソプロピルシリルマレエート、イソプロピル-トリイソプロピルシリルマレエート、トリイソプロピルシリル-ステアリン酸銅マレエート、トリイソプロピルシリル-オレイン酸亜鉛マレエート、トリイソプロピルシリル-アビエチン酸亜鉛マレエート、トリイソプロピルシリル-バーサチック酸銅フマレート、トリイソプロピルシリル-ナフテン酸亜鉛フマレート、トリイソプロピルシリル-アビエチン酸亜鉛フマレートなどを具体的に例示することができる。

【0048】上記重合性不飽和カルボン酸シリルエステル(たとえばシリル(メタ)アクリレート)(i)と共重合可能な「他の単量体」(ii)としては、脂肪族系、脂環族系、芳香族系不飽和単量体等のいずれであってもよく、たとえば、上記重合性不飽和カルボン酸ヒドロキシ金属塩成分単位含有共重合体(i)を構成する重合性不飽和カルボン酸と共重合しうる他の単量体として例示した不飽和単量体を同様に使用できる。このような不飽和単量体(ii)は、それぞれ1種または2種以上組み合わせて用いることができる。

【0049】上記重合性不飽和カルボン酸シリルエステル成分単位含有共重合体(iii)、たとえば(メタ)アクリル酸シリルエステル成分単位含有共重合体は、ビヒクル成分として長期微水溶性を有し塗膜に長期防汚性を付与する働きを有し、この重合性不飽和カルボン酸シリルエステル成分単位含有共重合体(iii)としては、重合性単量体の重合性不飽和カルボン酸シリルエステル単量体(i)および該重合性不飽和カルボン酸シリルエステル単量体(i)と共重合可能な「他の単量体」(ii)を共重合してなるものであり、重合性不飽和カルボン酸シリルエステル単量体(i)由来の成分単位が通常2～50重量%、単量体(i)と共重合可能な他の単量体(ii)由来の成分単位が残部量すなわち50～98重量%(成分単位(i)+(ii)の合計を100重量%)で含まれている。

【0050】不飽和単量体(i)および(ii)が共重合される重合性不飽和カルボン酸シリルエステル成分単位含有共重合体(iii)、たとえばシリル(メタ)アクリレート成分単位含有共重合体の数平均分子量は、通常、5,000～100,000であり、ガラス転移温度 $T_g$ は、通常-20℃～+50℃である。本発明において、重合性不飽和カルボン酸シリルエステル成分単位含有共重合体(iii)を製造する方法としては、重合性不飽和カルボン酸シリルエステル単量体(具体的にはシリル(メタ)アクリレート単量体等)(i)およびこの単量体(i)と共重合可能な他の単量体(ii)を有機溶剤と混合し、ターシャリーブチルパーオキシオクトエート(*t*-BPO)等のラジカル重合開始剤の存在下に、60～180℃の温度で5～14時間溶液重合させることにより、形成させることができる。

【0051】＜銅系複合体粉末(b)＞本発明の防汚塗

料組成物において、銅系複合体粉末（b）は、上記のように、銅および／または無機銅化合物の表面の一部または全部が、粒子状および／または膜状（層状）の酸化銅（ただし、上記無機銅化合物とは別異のもの）にて被覆された構造を有している。

【0052】無機銅化合物としては、無機系の銅化合物のいずれであってもよく、例えば、銅粉または亜酸化銅などがあげられ、好ましくは亜酸化銅が用いられる。本発明の防汚塗料組成物においては、上記銅系複合体粉末（b）としては、芯材となる無機銅化合物が亜酸化銅（酸化第一銅）であり、その芯材の表面が酸化第二銅にて被覆されたものが好ましい。

【0053】銅系複合体粉末（b）は、例えば、亜酸化銅の表面（表面層）を酸化処理し、酸化第二銅に変化させることにより形成される。より具体的には、このような銅系複合体粉末（b）は、米国特許第5707438号明細書に記載されているように、例えば、平均粒子径が325メッシュ以下の亜酸化銅（Cu<sub>2</sub>O）の微粒子を、空气中で、約200～490℃、好ましくは260～430℃の温度で適当な時間、好ましくは40～120分、さらに好ましくは60～120分程度加熱することにより、この微粒子の表面を部分的に酸化させて、亜酸化銅微粒子の表面を黒色の酸化第二銅（CuO）に変化させることにより得られる。

【0054】本発明の防汚塗料組成物において、銅系複合体粉末（b）は、亜酸化銅と酸化第二銅との合計を100重量%とすると、亜酸化銅は80～99重量%、好ましくは90～97重量%の量で、酸化第二銅は残部量、すなわち20～1重量%、好ましくは10～3重量%の量で含有されている。

<任意成分>本発明の防汚塗料組成物においては、上記（a）成分、（b）成分に加えて、下記に示す成分、例えば、有機防汚剤（c）などの「その他の防汚剤」、さらには可塑剤（d）、無機脱水剤（安定剤）、タレ止め・沈降防止剤、着色顔料、重合性不飽和カルボン酸金属化合物成分単位含有共重合体（a）以外の塗膜形成成分、溶剤などの各種成分が含まれていてもよい。本発明の防汚塗料組成物においては、上記成分以外に、通常、防汚塗料に配合される成分、例えば、（d）塩素化パラフィン等の可塑剤、（e）酸化亜鉛（亜鉛華）等の顔料、上記銅、銅化合物以外の（f）防汚剤、無機脱水剤など、後述するような成分が含有されていてもよい。

【0055】<その他の防汚剤>本発明の防汚塗料防汚塗料組成物において、防汚剤としては、上記銅系複合体粉末（b）に加えて、有機防汚剤（c）、銅および／または無機銅系化合物（上記構造の銅系複合体粉末を除く。）が含まれていてもよい。

有機防汚剤（c） 本発明の防汚塗料組成物において、有機防汚剤（c）としては、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、アルミニウム、銅、亜鉛、鉄、

鉛等の金属ピリチオン類を例示することができる。上記金属ピリチオン類のうちでは、銅ピリチオン、ジンクピリチオンが好ましく、さらには銅ピリチオンが望ましい。また、その他の有機防汚剤（c）としては、テトラメチルチウラムジサルファイド、カーバメート系の化合物（例：ジンクジメチルジチオカーバメート、マンガニ-2-エチレンビスジチオカーバメート）、2, 4, 5, 6-テトラクロロイソフタロニトリル、N, N-ジメチルジクロロフェニル尿素、4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2, 4, 6-トリクロロフェニルマレイミド、2-メチルチオ-4-t-ブチルアミノ-6-シクロプロピルアミノ-s-トリアジンの他、後述するトリフェニルボロン・アミン錯体、テトラフェニルボロン・アンモニウム塩等をあげることができる。

【0056】上記有機防汚剤（c）のうちでは、トリフェニルボロン・アミン錯体、テトラフェニルボロン・アンモニウム塩、銅ピリチオン、ジンクピリチオン等の金属ピリチオン類、N, N-ジメチルジクロロフェニル尿素、2, 4, 6-トリクロロフェニルマレイミド、2-メチルチオ-4-t-ブチルアミノ-6-シクロプロピルアミノ-s-トリアジン、4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2, 4, 5, 6-テトラクロロイソフタロニトリルが好ましい。

【0057】さらには、これらの有機防汚剤（c）の内では、トリフェニルボロン・アミン錯体、テトラフェニルボロン・アンモニウム塩、金属ピリチオン類、4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンが好ましく、さらにはこれらを併用すると防汚性能が優れるのでより好ましく、とくにトリフェニルボロン・アミン錯体、テトラフェニルボロン・アンモニウム塩、銅ピリチオンおよびまたは亜鉛ピリチオン、および／または4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンを用いることが好ましく、これらを併用することがいっそう好ましい。

【0058】トリフェニルボロン・アミン錯体

トリフェニルボロン・アミン錯体はトリフェニルボロンとアミン類とのあいだで形成される錯体である。アミン類としては、脂肪族アミン、脂環式アミン、芳香族アミン、ヘテロ環式アミン等の第一アミン、第二アミンまたは第三アミンのいずれでもよい。具体的には、n-プロピルアミン、n-ブチルアミン、n-ヘキシルアミン、n-オクチルアミン、n-デシルアミン、n-ドデシルアミン、n-トリデシルアミン、n-テトラデシルアミン、n-ヘキサデシルアミン、n-オクタデシルアミン、アニリン、トルイジン等の第一アミン；ジn-ブチルアミン、ジn-ヘキシルアミン、ジn-オクチルアミン、ジn-デシルアミン、ジn-ドデシルアミン、ジn-トリデシルアミン、ジn-テトラデシルアミン、ジn-ヘキサデシルアミン、ジn-オクタデシルアミン、ジ

フェニルアミン等の第二アミン；トリ $n$ -プロピルアミン、トリ $n$ -ヘキシルアミン、トリ $n$ -オクチルアミン、トリ $n$ -デシルアミン、トリ $n$ -ドデシルアミン、トリ $n$ -トリデシルアミン、トリ $n$ -テトラデシルアミン、トリ $n$ -ヘキサデシルアミン、トリ $n$ -オクタデシルアミン、トリフェニルアミン等の第三アミン；ピリジン、2-ピコリン、3-ピコリン、4-ピコリン、2-クロロピリジン、3-クロロピリジン、4-クロロピリジンなどのピリジンまたはその核置換体等のピリジン類などを例示することができる。これらのトリフェニルボロン・アミン錯体のうちでは、トリフェニルボロンと第一アミンまたはピリジン類との錯体が防汚性能に優れているので好ましい。

【0059】とくに、本発明の銅系複合体粉末(b)を含有する防汚塗料組成物にこのトリフェニルボロン・アミン錯体を配合すると、通常の銅または亜酸化銅を含有する防汚塗料組成物にトリフェニルボロン・アミン錯体を配合した場合に比べて、防汚性能が低下せず、長期間の防汚性能が発揮できるという顕著な特徴を有している。

【0060】テトラフェニルボロン・アンモニウム塩  
本発明においては、テトラフェニルボロン・アンモニウム塩は第1～第4級アンモニウム塩であり、前記トリフェニルボロン・アミン錯体で例示した第一アミン、第二アミン、第三アミン、ヘテロ環アミン等に該当するテトラフェニルボロン・アンモニウム塩が例示できる。

【0061】このようなテトラフェニルボロン・アンモニウム塩は、例えば、特公昭54-1571号公報に記載され、好ましくは、下記式(i)～(vi)で示される。

(i)：(Ph)<sub>4</sub>B・NH<sub>4</sub> (Ph：フェニル基)、

(ii)：(Ph)<sub>4</sub>B・NRH<sub>3</sub>

(Ph：フェニル基、R：脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基またはアリール基を示し、それぞれ置換基を有していてもよい。また該脂肪族または脂環式炭化水素基は、その炭素数が3～25、好ましくは4～10であり、また該アリール基は、その炭素数が6～15、好ましくは6～10である。)、

(iii)：(Ph)<sub>4</sub>B・NR<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

(Ph：フェニル基、R：同上の脂肪族炭化水素基またはアリール基を示し、複数個のRは互いに同一でも異なってもよい。)、

(iv)：(Ph)<sub>4</sub>B・NR<sub>3</sub>H (Ph、R：同上)、

(v)：(Ph)<sub>4</sub>B・NR<sub>4</sub> (Ph、R：同上)、

(vi)：(Ph)<sub>4</sub>B・(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)H (Ph：フェニル基、NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>H：ピリジニウム)。

【0062】上記テトラフェニルボロン・アンモニウム塩(i)～(vi)として、より具体的には、テトラフェニルボロン・アンモニウム、上記式(ii)で示されるテトラフェニルボロン・第一アンモニウム塩であるテトラフェニルボロン・ブチルアンモニウム[式(ii)中、R=C

4H<sub>9</sub>]、テトラフェニルボロン・オクチルアンモニウム[式(ii)中、R=C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>]、テトラフェニルボロン・デシルアンモニウム[式(ii)中、R=C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>]、テトラフェニルボロン・ドデシルアンモニウム[式(ii)中、R=C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>]、等があげられる。

【0063】上記式(iii)で示されるテトラフェニルボロン・第二アンモニウム塩としては、例えばテトラフェニルボロン・ジフェニルアンモニウム[式(iii)中、2個のRがフェニル基]、テトラフェニルボロン・ジオクチルアンモニウム[式(iii)中、R=C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>]、テトラフェニルボロン・ジデシルアンモニウム[式(iii)中、R=C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>]、テトラフェニルボロン・ジドデシルアンモニウム[式(iii)中、R=C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>]、等があげられる。

【0064】上記式(iv)で示されるテトラフェニルボロン・第三アンモニウム塩としては、例えばテトラフェニルボロン・トリエチルアンモニウム[式(iv)中、3個のRがエチル基]、テトラフェニルボロン・トリヘキシルアンモニウム[式(iv)中、R=C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>]、テトラフェニルボロン・トリオクチルアンモニウム[式(iv)中、R=C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>]、テトラフェニルボロン・トリテトラデシルアンモニウム[式(iv)中、R=C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>]があげられる。

【0065】上記式(v)で示されるテトラフェニルボロン・第三アンモニウム塩としては、例えばテトラフェニルボロン・テトラエチルアンモニウム[式(v)中、4個のRがエチル基]、テトラフェニルボロン・テトラヘキシルアンモニウム[式(v)中、4個のRがR=C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>]、テトラフェニルボロン・テトラオクチルアンモニウム[式(v)中、4個のRがR=C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>]、テトラフェニルボロン・テトラテトラデシルアンモニウム[式(v)中、4個のRがR=C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>]があげられる。

【0066】上記式(vi)で示されるテトラフェニルボロン・ヘテロ環アンモニウム塩としては、例えばテトラフェニルボロン・ピリジニウムニウム、テトラフェニルボロン・ピリコリニウムなどがあげられる。テトラフェニルボロン・ピリジニウム核置換体塩としては、そのピリジン核に、炭素数1～5のアルキルが1～4個程度置換したもの、ハロゲン原子(F、Cl、Brなど)が1～4個程度置換したもの等があげられる。

【0067】これらテトラフェニルボロン・アンモニウム塩のうちでは、テトラフェニルボロン・ピリジニウムニウムまたはテトラフェニルボロン・脂肪族第一アンモニウム塩が好ましい。テトラフェニルボロン・アンモニウム塩は、1種または2種以上組み合わせ用いられる。上記テトラフェニルボロン・アンモニウム塩のうちでテトラフェニルボロン・脂肪族アンモニウム塩は液体であるので、得られる防汚塗料組成物は被塗物基材への含浸性に優れ、漁具・漁網用として好適である。

【0068】また、上記テトラフェニルボロン・アンモニウム塩のうちでテトラフェニルボロン・ピリジニウム塩は固体であるので、これを含有する防汚塗料組成物

は、テトラフェニルボロン・脂肪族アンモニウム塩を含有する本発明の防汚塗料組成物にくらべて、防汚性ならびに長期防汚性維持性能にすぐれかつ塗膜強度に優れるので、とくに船舶用防汚塗料組成物に優れている。

【0069】〔各主要成分の配合組成〕本発明の防汚塗料組成物に配合される主成分の配合組成は下記のとおりである。本発明の防汚塗料組成物において、銅系複合体粉末 (b) は、重合性不飽和カルボン酸金属化合物成分単位含有共重合体 (固形分) (a) と、銅系複合体粉末 (b) との合計 ((a) + (b)) 100 重量部に対して、通常 50～98 重量部、好ましくは 60～95 重量部、さらに好ましくは 60～85 重量部の量で含まれている。

【0070】本発明の防汚塗料組成物において、前記重合性不飽和カルボン酸金属化合物成分単位含有共重合体 (a) と、銅系複合体粉末 (b) との合計 ((a) + (b)) 100 重量部に対して、前記重合性不飽和カルボン酸金属化合物成分単位含有共重合体 (a) は通常 2～50 重量部、好ましくは 5～40 重量部、さらに好ましくは 15～40 重量部の量で含有されており、前記銅系複合体粉末 (b) は通常 98～50 重量部、好ましくは 95～60 重量部、さらに好ましくは 85～60 重量部の量で含有されている。前記重合性不飽和カルボン酸金属化合物成分単位含有共重合体 (a) および銅系複合体粉末 (b) が、防汚塗料組成物中にこの範囲で含まれていると、塗膜表面の長期消耗性および防汚性が優れるようになる傾向にある。

【0071】また、塗料組成物に含まれる樹脂固形分 100 重量部に対して、該銅系複合体粉末 (b) は、合計で通常 100～10000 重量部、好ましくは 150～600 重量部の量で含まれている。この銅系複合体粉末 (b) が、上記のような範囲にあると、得られる防汚塗料組成物は、長期間の塗膜の消耗持続性に優れ、しかも長期防汚性にも優れる傾向がある。

【0072】本発明の防汚塗料組成物において、銅系複合体粉末 (b) の他に、前記有機防汚剤 (c) が通常、0.1～20 重量%、好ましくは 0.5～10 重量%の量で配合される。また、防汚塗料組成物に含まれる樹脂固形分 100 重量部に対して、該有機防汚剤 (c) は、固形分として、通常、0.1～150 重量部、好ましくは 0.1～100 重量部の量で配合される。銅系複合体粉末 (b) の他に、このような量で有機防汚剤 (c) が塗料組成物中に配合されるといっそう優れた防汚性能を長期継続的に発揮できる傾向がある。

【0073】本発明の防汚塗料組成物において、有機防汚剤 (c) としてトリフェニルボロン・アミン錯体を使用する場合に、トリフェニルボロン・アミン錯体の配合割合は、組成物中に、通常 0.1～20 重量%、好ましくは 0.5～10 重量%の量で含まれている。本発明の防汚塗料組成物において、有機防汚剤 (c) として前記

テトラフェニルボロン・アンモニウム塩を配合する場合には、不飽和カルボン酸金属化合物含有共重合体 (a) (固形分) 100 重量部に対して、5～90 重量部の量で、好ましくは 25～75 重量部の量で配合される。このような量で、テトラフェニルボロン・アンモニウム塩が本発明の防汚塗料組成物中に含まれていると、長期防汚性に優れた防汚塗膜が得られる傾向がある。

【0074】また、本発明の防汚塗料組成物 100 重量部中に、前記テトラフェニルボロン・アンモニウム塩が 0.5～40 重量部、好ましくは 2～20 重量部の量で配合される。このような量でテトラフェニルボロン・アンモニウム塩が本発明の防汚塗料組成物中に含まれていると、長期防汚性に優れた防汚塗膜が得られる傾向がある。

＜可塑剤 (d)＞可塑剤としては、TCP (トリクレジルフォスフェート)、塩素化パラフィン、ポリビニルエチルエーテル等が挙げられる。これらの可塑剤は、1 種または 2 種以上組み合わせる用いることができる。

【0075】これら可塑剤のうちで、塩素化パラフィン (塩化パラフィン) が好ましく用いられる。塩素化パラフィンをを用いると、得られる防汚塗料組成物を用いて割れ (クラック)、剥がれの少ない塗膜を形成できる。このような塩素化パラフィンとしては、東ソー (株) 製の「トヨパラックス150」、「トヨパラックスA-70」などがあげられる。塩素化パラフィンは、本発明に係る防汚塗料組成物においては、上記重合性不飽和カルボン酸化合物成分単位含有共重合体 (a) (固形分) 100 重量部に対して、1～50 重量部、好ましくは 10～40 重量部の量である。

【0076】＜無機脱水剤 (安定剤)＞無機脱水剤 (安定剤) は、防汚塗料組成物の貯蔵安定性を一層向上させることができ、このような無機脱水剤としては、無水石膏 (CaSO<sub>4</sub>)、合成ゼオライト系吸着剤 (商品名: モレキュラーシーブ等)、シリケート類等が挙げられ、無水石膏、モレキュラーシーブ等の無機脱水剤が好ましく用いられる。このような無機脱水剤は、1 種または 2 種以上組み合わせる用いることができる。このような無機脱水剤を含む防汚塗料組成物においては、この無機脱水剤は、本発明の非錫系防汚塗料組成物中に、通常、0.1～10 重量%、好ましくは 0.1～5 重量%程度の量で含まれていてもよい。

＜カルボン酸の金属塩＞なお、本発明の防汚塗料組成物には、さらに、カルボン酸の金属塩が含まれていてもよい。カルボン酸金属塩を構成するカルボン酸としては、ナフテン酸等の脂環構造を有する酸、 $\alpha$ -(2-カルボキシフェノキシ)ステアリン酸等の芳香環構造を有するカルボン酸、ロジン系樹脂酸、脂肪酸等があげられ、ナフテン酸、ロジン系樹脂酸、脂肪酸が好ましい。

【0077】ロジン系樹脂酸はロジン中に含まれる樹脂酸であって、例えばアビエチン酸、ネオアビエチン

酸、ジヒドロアビエチン酸、テトラヒドロアビエチン酸、ピマル酸、デヒドロアビエチン酸、レボピマル酸等があげられる。脂肪酸としては飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸の何れであってもよく、飽和脂肪酸としては、例えば酢酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、パルミチン酸など炭素数 1～18 程度のものがあげられ、不飽和脂肪酸としてはアクリル酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸などの同様な炭素数のものがあげられる。

【0078】また、該カルボン酸金属塩を構成する金属としては、多価金属のマグネシウム、カルシウム、アルミニウム、マンガン、コバルト、鉛、クロム、銅、鉄、亜鉛、ニッケル等があげられ、亜鉛または銅が好ましい。このカルボン酸金属塩は、防汚塗料組成物中に、固形分として、通常 1～95 重量%、好ましくは 5～80 重量%の量であり、またこのカルボン酸の金属塩は防汚塗料組成物中の重合性不飽和カルボン酸金属化合物成分単位含有共重合体 (a) (固形分) 100 重量部に対して、通常 1～300 重量部、好ましくは 20～200 重量部の量である。

<タレ止め・沈降防止剤 (搖変剤)>タレ止め・沈降防止剤 (搖変剤) としては、有機粘度系 A1、Ca、Zn のステアレート塩、レシチン塩、アルキルスルホン酸塩などの塩類、ポリエチレンワックス、アマイドワックス、水添ヒマシ油ワックス系、ポリアマイドワックス系および両者の混合物、合成微粉シリカ、酸化ポリエチレン系ワックス等が挙げられ、好ましくは、ポリアマイドワックス、合成微粉シリカ、酸化ポリエチレン系ワックス、有機粘度系が用いられる。このようなタレ止め・沈降防止剤としては、楠本化成 (株) 製の「ディスパロン 305」、「ディスパロン 4200-20」等の他、「ディスパロン A630-20X」等の商品名で上市されているものが挙げられる。このようなタレ止め・沈降防止剤は、この防汚塗料組成物中に、例えば、0.1～10 重量%の量で配合される。

【0079】<顔料>防汚剤以外の顔料としては、従来公知の有機系、無機系の各種顔料を用いることができる。有機系顔料としては、カーボンブラック、フタロシアニンプルー、紺青等があげられる。無機系顔料としては、例えば、チタン白、ベンガラ、バライト粉、シリカ、タンカル、タルク、白亜、酸化鉄粉等のように中性で非反応性のもの；亜鉛華 (ZnO、酸化亜鉛)、鉛白、鉛丹、亜鉛末、亜酸化鉛粉等のように塩基性で塗料中の酸性物質と反応性のもの (活性顔料) 等があげられる。このような各種顔料は、防汚塗料組成物中に、合計で 0.5～45 重量%程度の量で配合される。

【0080】<その他の塗膜形成成分>本発明の防汚塗料組成物には、塗膜形成成分として重合性不飽和カルボン酸金属化合物成分単位含有共重合体 (a) 以外の樹脂が含まれていてもよい。その他の塗膜形成成分として

は、例えばアクリル樹脂、アクリルシリコン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フッ素樹脂、ポリブテン樹脂、シリコンゴム、ウレタン樹脂 (ゴム)、ポリアミド樹脂、塩化ビニル系共重合樹脂、塩化ゴム (樹脂)、塩素化オレフィン樹脂、スチレン・ブタジエン共重合樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、塩化ビニル樹脂、アルキッド樹脂、クマロン樹脂、トリアルキルシリルアクリレート (共) 重合体 (シリル系樹脂)、石油樹脂等の難水溶性あるいは非水溶性樹脂があげられる。

【0081】難水溶性あるいは非水溶性樹脂とともに、水溶性樹脂とを組合わせて用いることができる。水溶性樹脂としては、ロジン (例：商品名「ロジン WW」)、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジンなどのロジン系化合物、モノカルボン酸があげられる。前記重合性不飽和カルボン酸金属化合物含有共重合体 (a) 以外のこれらの塗膜形成成分は、防汚塗料組成物中に、20 重量%以下の量で含まれていてもよい。

<溶剤>本発明の防汚塗料では、上記のような各種成分は、溶剤に溶解若しくは分散している。ここで使用される溶剤としては、例えば、脂肪族系、芳香族系、ケトン系、エステル系、エーテル系など、通常防汚塗料に配合されるような各種溶剤が用いられる。上記芳香族系溶剤としては、例えばキシレン、トルエン等があげられ、ケトン系溶剤としては、例えば、MIBK 等があげられ、エーテル系溶剤としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PMAC) 等があげられる。

【0082】<防汚塗料組成物の製造>本発明の防汚塗料組成物は、従来から公知の方法を適宜利用することにより製造することができ、例えば上記重合性不飽和カルボン酸金属化合物含有共重合体 (a) と、銅系複合体粉末 (b) の他に、必要により有機防汚剤 (c) 等の防汚剤、可塑剤、無機脱水剤 (安定剤)、タレ止め・沈降防止剤、着色顔料、その他の塗膜形成成分、溶剤 (例：キシレン) などとを所定の割合で一度にあるいは任意の順序で加えて攪拌・混合し、溶媒に溶解・分散等すればよい。

【0083】<防汚塗料組成物の用途>本発明の防汚塗料組成物を、例えば、船舶、漁業資材 (例：ロープ、漁網、浮き子、ブイ)、火力・原子力発電所の給排水口等の水中構造物、湾岸道路、海底トンネル、港湾設備、運河・水路等のような各種海洋土木工事の汚泥拡散防止膜などの各種基材の表面に塗布すれば防汚性に優れ、防汚剤成分が長期間にわたって徐放可能であり、厚塗りしても適度の可撓性を有し耐クラック性に優れた防汚塗膜被覆船舶または水中構造物などが得られる。

【0084】すなわち、本発明の防汚塗料組成物を各種基材の表面に塗布硬化してなる防汚塗膜は、アオサ、フジツボ、アオノリ、セルプラ、カキ、フサコケムシ等の水棲生物の付着を長期間継続的に防止できるなど防汚性

に優れている。とくに、該防汚塗料組成物は基材が鋼鉄、FRP、木、アルミニウム合金などである場合にもこれらの基材表面に良好に付着する。また、該防汚塗料組成物は、既存の防汚塗膜表面上に塗してもよい。

【0085】また、本発明の防汚塗料組成物を海中構造物表面に塗布すれば、海中生物の付着防止を図ることができ、該構造物の機能を長期間維持できるという特徴を有している。また、本発明の防汚塗料組成物を漁網または漁具等の漁業資材に塗布すれば、漁網または漁具の汚損を防止でき、しかも環境汚染のおそれが少ない。本発明の防汚塗膜、すなわち船舶または水中構造物の接水部表面に施された塗膜は前述した防汚塗料組成物から形成されており、環境汚染のおそれが少なく、船舶または水中構造物への付着生物に対して長期防汚性に優れている。

#### 【0086】

【発明の効果】本発明の防汚塗料組成物は、非錫系防汚塗料組成物であって、重合性不飽和カルボン酸金属化合物成分単位含有共重合体(a)および特定の銅系複合粉末(b)を含有しているため、従来の(メタ)アクリル酸金属塩成分単位含有共重合体および亜酸化銅配合系の防汚塗料に比べて、有機防汚剤を単独または種々併用しても、塗料の貯蔵安定性に優れ、水中浸漬初期から適度な塗膜消耗速度を有し、加水分解性が長期間持続し、船舶、水中構造物等に付着しようとする水棲生物に対して優れた防汚性能を長期継続的に発揮し得る塗膜を形成できる。

【0087】本発明の防汚塗膜は、この防汚塗料組成物から形成されており、環境汚染のおそれが少なく、長期防汚性に優れている。本発明に係る船舶外板の防汚方法では、環境汚染のおそれが少ない。

#### 【0088】

【実施例】以下、本発明について実施例に基づきさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に何等限定されるものではない。なお、以下の実施例、比較例で利用した各配合成分およびその組成、物性、製造販売元等は、下記の通り。(なお、共重合体A~G調製時のモノマー組成、共重合体の物性については、併せて表1~3に示す。)

(1) (メタ)アクリル酸ヒドロキシ亜鉛塩成分単位含有共重合体(A):メタクリル酸(MAA)8重量部、メタクリル酸メチル(MMA)4重量部、アクリル酸エチル(EA)28重量部からなるモノマー混合物(これら共重合性モノマー合計40重量部)を、溶剤(酢酸ブチル40重量部、n-ブタノール20重量部)に溶解(合計100重量部)し、重合開始剤AIBNの存在下に100℃で6時間に亘って共重合反応させて、分子量(MW)が約8000の共重合体(a)含有物(固形分40重量%)を得た。

【0089】この共重合体(a)調製時のモノマー組

成、得られた共重合体(a)の物性等を表1に示す。この(分子量が約8000の)共重合体(a)含有物100重量部に、亜鉛華4重量部、水1重量部を加え、120℃で10時間反応を行い、無色透明な液体であるメタクリル酸ヒドロキシ亜鉛塩系共重合体(A)含有液を得た。

【0090】得られた無色透明液体に、n-ブタノールを追加して、固形分濃度NV40%に調整した。このように固形分濃度調整された(メタ)アクリル酸ヒドロキシ亜鉛塩系共重合体(A)含有液を以下の実施例、比較例で用いた。

(2) (メタ)アクリル酸ヒドロキシ亜鉛塩成分単位含有共重合体(B):メタクリル酸(MAA)10重量部、メタクリル酸メチル(MMA)0重量部、アクリル酸エチル(EA)30重量部からなるモノマー混合物(これら共重合性モノマー合計40重量部)を、溶剤(酢酸ブチル40重量部、n-ブタノール20重量部)に溶解(合計100重量部)し、重合開始剤AIBNの存在下に100℃で6時間に亘って共重合反応させて、分子量(MW)が約8000の共重合体(b)含有物(固形分40重量%)を得た。

【0091】この共重合体(b)調製時のモノマー組成、共重合体(b)の物性等を表1に示す。この(分子量が約8000の)共重合体(b)含有物100重量部に、亜鉛華5重量部、水1重量部を加え、120℃で10時間反応を行い、無色透明な液体であるメタクリル酸ヒドロキシ亜鉛塩系共重合体(B)含有液を得た。得られた無色透明液体に、n-ブタノールを追加して、固形分濃度NV40%に調整した。

【0092】このように固形分濃度調整された(メタ)アクリル酸ヒドロキシ亜鉛塩成分単位含有共重合体(B)含有液を以下の実施例、比較例で用いた。

(3) 亜鉛原子に結合したヒドロキシ基不含の(メタ)アクリル酸亜鉛塩成分単位含有共重合体(C):メタクリル酸亜鉛(Zn(MAA)2、浅田化学社製)8重量部、メタクリル酸メチル(MMA)4重量部、アクリル酸エチル(EA)28重量部(これら共重合性モノマー合計40重量部)を溶剤(酢酸ブチル40重量部、n-ブタノール20重量部)に溶解(合計100重量部)し、重合開始剤t-BPOの存在下に100℃で7時間に亘って共重合反応させることにより、分子量(MW)が約1万の共重合体(C)の含有液(固形分(NV):40重量%)を得た。

(4) 亜鉛原子に結合したヒドロキシ基不含の(メタ)アクリル酸亜鉛塩成分単位含有共重合体(D):メタクリル酸亜鉛(Zn(MAA)2、浅田化学社製)10重量部、メタクリル酸メチル(MMA)0重量部、アクリル酸エチル(EA)30重量部(これら共重合性モノマー合計40重量部)を溶剤(酢酸ブチル40重量部、n-ブタノール20重量部)に溶解(合計100重量部)



し、重合開始剤  $t-BPO$  の存在下に  $100^{\circ}C$  で 7 時間に亘って共重合反応させることにより、分子量 (MW) が約 1 万の共重合体 (D) の含有液 (固形分 (NV) : 40 重量%) を得た。

(5) (メタ) アクリル酸亜鉛塩成分単位含有共重合体 (E) : パーサチック酸亜鉛メタクリレート [ $(CH_2=C(CH_3)-COO-)((C_3H_7)_3C-COO-)$  Zn] 26 重量部、アクリル酸エチル (EA) 14 重量部 (これらの共重合モノマー合計 40 重量部) を溶剤 (酢酸ブチル 40 重量部、 $n$ -ブタノール 20 重量部) に溶解 (合計 100 重量部) し、重合開始剤として  $tert-BPO$  の存在下に、 $100^{\circ}C$  で 7 時間にわたって共重合反応させることにより、分子量 (MW) が約 1 万の共重合体 (E) の含有液 (固形分 (NV) : 約 40 重量%) を得た。

(6) アクリル酸銅塩成分単位含有共重合体 (F) : キシロール 30 重量部、 $n$ -ブタノール 30 重量部の混合溶液を  $90^{\circ}C$  に保ち、この溶液中にアクリル酸エチル (EA) 27.3 重量部、メタクリル酸シクロヘキシル (CHMA) 6 重量部、アクリル酸 (AAc) 6.7 重量部、重合開始剤 AIBN 1 重量部の混合溶液を 3 時間に亘り滴下し、滴下後 2 時間保温させて分子量 (MW) が約 8000 の共重合体 (f) 含有液 (固形分 40%) を得た。

【0093】分子量 (MW) が約 8000 の共重合体 (f) 100 重量部、酢酸銅 24 重量部、ナフテン酸 33 重量部、キシロール 100 重量部を加え、 $130^{\circ}C$  に加熱し、溶剤と共に酢酸を除去し、青色透明な液体であるアクリル酸銅塩成分単位含有共重合体 (F) 含有液を得た。得られた青色透明液体にキシロールを追加して固形分濃度 NV 40% に調整した。

(7) アクリル酸銅塩成分単位含有共重合体 (G) : アクリル酸銅 [ $Cu(AAc)_2$ ] 7 重量部、パーサチック酸銅メタクリレート [ $(CH_2=C(CH_3)-COO-)((C_3H_7)_3C-COO-)$  Cu] 10 重量部、アクリル酸エチル 23 重量部 (これら共重合性モノマー合計 40 重量部) を溶剤 (酢酸ブチル 40 重量部、 $n$ -ブタノール 20 重量部) に溶解 (合計 100 重量部) し、重合開始剤  $t-BPO$  の存在下に  $100^{\circ}C$  で 7 時間に亘って共重合反応させることにより、分子量 (MW) が約 1 万の共重合体 (G) の含有液 (固形分 (NV) : 40 重量%) を得た。

(8) アクリル酸シリルエステル成分単位含有共重合体 (H) : 攪拌機付きフラスコにキシロール 70 重量部を仕込み、 $90^{\circ}C$  に保ち、攪拌下にトリイソプロピルシリルアクリレート 60 重量部、2-メトキシエチルアクリレート 5 重量部、メチルメタクリレート 35 重量部および重合開始剤 AIBN 1 重量部の混合溶液を 1 時間にわたり滴下し、滴下終了後、同温度にて 6 時間保持した。その後、AIBN 1 重量部とキシレン 10 重量部の混合

物を 20 分かけて滴下し、さらに同温度 ( $90^{\circ}C$ ) にて 2 時間攪拌を続けて共重合反応を完結させ、分子量 (MW) が約 7500 のアクリル酸シリルエステル成分単位含有共重合体 (H) 含有溶液を得た。この反応液にキシレンを加えて、固形分濃度 NV 50% に調整した。このように固形分濃度 NV 50% に調整されたアクリル酸シリルエステル成分単位含有共重合体 (H) 含有溶液を以下の実施例および比較例に使用した。

(9) 塩素化パラフィン: 商品名「トヨパラックス 150」(平均炭素数: 14.5、塩素含有率 (量) 50%、粘度: 12 ポイズ /  $25^{\circ}C$ 、比重: 1.25 /  $25^{\circ}C$ 、東ソー (株) 製)

(10) 酸化亜鉛: 商品名「亜鉛華 3 号」(九州白水 (株) 製)

(11) 可溶性無水石膏: 商品名「CaSO<sub>4</sub> D-1」(ノリタケ (株) 製)

(12) チタン白: 商品名「チタン白 R-5N」(堺化学工業 (株) 製)

(13) 4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-3 (2H) イソチアゾリン: 商品名「シーナイン 211」、(ロームアンドハース社製、固形分 30 重量%)

(14) 2-ピリジンチオール-1-オキシド銅塩: 商品名「銅ピリチオン」(オーリン (株) 製)

(15) N'-(3, 4-ジクロロフェニル)-N, Nジメチル尿素: 商品名「プリベントール A 6」(バイエル (株) 製)

(16) 2, 4, 5, 6-テトラクロロイソフタロニトリル: 商品名「マリンサイド C」(サンノブコ (株) 製)

(17) N-(2, 4, 6-トリクロロフェニル) マレイミド: 商品名「IT-354」(イハラケミカル (株) 製)

(18) 2-メチルチオ- $t$ -ブチルアミノ-6-シクロプロピルストリアジン: 商品名「イルガロール 1051」(日本チバガイキー (株) 製)

(19) 銅系複合体粉末、酸化銅被覆亜酸化銅 A: Controlled Depletion Copper (小粒径) (AMERICAN CHEMET EXPORT CO. 社製)

(20) 銅系複合体粉末、酸化銅被覆亜酸化銅 B: Controlled Depletion Copper (中粒径) (AMERICAN CHEMET EXPORT CO. 社製)

(21) 銅系複合体粉末、酸化銅被覆亜酸化銅 C: Controlled Depletion Copper (大粒径) (AMERICAN CHEMET EXPORT CO. 社製)

(22) 亜酸化銅: 商品名「NC-301」(日進ケムコ社製)

(23) 2-ピリジンチオール-1-オキシド亜鉛塩: 商品名「ジンクオマジン」(オーリン (株) 製)

(24) トリフェニルボロン・ピリジン錯体: 商品名「ホクコー PK」(北興化学 (株) 製)

(25) 酸化ポリエチレンワックス：商品名「ディスパロン4200-20」（楠本化成（株）製、沈降防止剤、固形分20重量%のキシレンペースト）

(26) 脂肪酸アミドワックス：商品名「ディスパロン630-20X」（楠本化成（株）製、沈降防止剤、固形分20重量%）

(27) プロピレングリコールモノメチルエーテル：商品名「クラレPGM」（クラレ（株）製、溶剤）

<海中生物の付着面積評価基準（防汚性評価基準）> 評価基準は、以下の通り。

【0094】

5点・・・海中生物の付着面積が0%。

4点・・・海中生物の付着面積が0%を超え5%以下。

3点・・・海中生物の付着面積が5%を超え10%以下。

2点・・・海中生物の付着面積が10%を超え25%以下。

1点・・・海中生物の付着面積が25%を超え50%以下。

【0095】

0点・・・海中生物の付着面積が50%を超える。

<防汚塗料と防汚塗膜の評価方法>

(1) 静置防汚性試験

この防汚塗料を3mm×100mm×100mmの大きさの塩化ビニル板にその乾燥膜厚が100～150μm厚になるように塗布し、室温（約20℃）にて7日間放置乾燥した後、広島湾の水深1.0mの位置に浸漬し、海中生物による汚損状況を12ヶ月にわたり調査した。

(2) 防汚塗膜の消耗度測定

この防汚塗料を、1mm×50mm×50mmの大きさの塩化ビニル板（基材）にその乾燥膜厚が約150μm厚になるようにドクターブレードを用い塗布し、室温（約20℃）にて7日間放置乾燥した後、乾燥膜厚をレーザー変位測定器にて測定した後、広島県呉港に設置した周速15ノットの大型ロータリー試験機に取り付け、毎日防汚塗膜の膜厚（消耗膜厚：μm）を測定し、12ヶ月間にわたって継続して測定した。

(3) 貯蔵安定性試験

JIS K5400 4.5. ストマー粘度計法に準じて、防汚塗料組成物を調製直後、室温放置7日、1ヵ月、3ヵ月にそれぞれKu値（粘度）を測定した。評価

は次のとおりである。

【0096】

○：調製直後と測定時のKu値（粘度）の差が20未満

×：調製直後と測定時のKu値（粘度）の差が20以上

【0097】

【実施例1】表4に示す配合組成の防汚塗料を常法に従って調製した。すなわち、上記共重合体（A）含有液（固形分40wt%、共重合体分子量約8000）35重量部、塩素化パラフィン2重量部、弁柄1重量部、銅系複合体粉末A46重量部、「ディスパロン4200-20X」2重量部、「ディスパロンA630-20X」2重量部、溶剤12重量部からなる防汚塗料組成物（合計100重量部）をガラスビーズを分散材として、ペイントコンディショナーにて分散し、防汚塗料を調製した。

【0098】次いで、防汚塗料と、該防汚塗料を基材表面に塗付してなる防汚塗膜の各種性能を調査したところ、表4に明らかなように本発明の防汚塗料組成物からなる防汚塗膜は、静置防汚性については海水浸漬3ヶ月で評価4（海中生物の付着面積が0を超え5%以下）、6ヶ月で評価3（同面積が5%を超え10%以下）、12ヶ月で評価1（同面積が25%を超え50%以下）となり、累積防汚塗膜消耗性は、3ヶ月後で評価16（μm）、6ヶ月後で評価30（μm）、9ヶ月後で評価43（μm）、12ヶ月後で評価60（μm）となり、この防汚塗料の貯蔵安定性は、室温にて7日間保存した場合には、評価（○：塗料調製直後と測定時のKu値の差が20未満）、1ヶ月後では評価（○）、3ヶ月後では評価（○）となり、長期にわたり優れた防汚性、消耗度、貯蔵安定性を示した。

【0099】

【実施例2～16、比較例1～8】実施例1において、防汚塗料の配合組成を表4に示すように変えた以外は、実施例1と同様にして、防汚塗料を調製し、また該防汚塗料より防汚塗膜を作製し、防汚性、消耗度、貯蔵安定性を調査した。結果を表4（表4-1～表4-3）に示す。

【0100】この表4によれば、本発明の実施例では、得られる塗膜は、長期にわたり優れた防汚性、消耗度を示し、またこの防汚塗料組成物は、優れた貯蔵安定性を示したことが分かる。

【0101】

【表1】

表1 (共重合体(A)、(B)用モノマーの組成、共重合体の物性等)

| モノマー組成          | 共重合体(A) | 共重合体(B) |
|-----------------|---------|---------|
| MAA (メタクリル酸)    | 8       | 10      |
| MMA (メタクリル酸メチル) | 4       | 0       |
| EA (アクリル酸エチル)   | 28      | 30      |
| モノマー計 (重量部)     | 40      | 40      |
|                 |         |         |
| 固形分NV (%)       | 40      | 40      |
| 酢酸ブチル           | 40      | 40      |
| n-ブタノール         | 20      | 20      |
| 合計 (重量部)        | 100     | 100     |
| 共重合体の分子量MW      | 約8000   | 約8000   |

【0102】

【表2】

表2 (共重合体C、D、E用モノマーの組成、共重合体の物性等)

| モノマー組成                       | 共重合体C | 共重合体D | 共重合体E |
|------------------------------|-------|-------|-------|
| Zn(MAA): (メタクリル酸亜鉛)<br>浅田化学社 | 8     | 10    | 0     |
| パーサチック酸Zn MAA                |       |       | 26    |
| MMA (メタクリル酸メチル)              | 4     | 0     | 0     |
| EA (アクリル酸エチル)                | 28    | 30    | 14    |
| モノマー計 (重量部)                  | 40    | 40    | 40    |
|                              |       |       |       |
| 固形分NV (%)                    | 40    | 40    | 40    |
| 酢酸ブチル                        | 40    | 40    | 40    |
| n-ブタノール                      | 20    | 20    | 20    |
| 合計 (重量部)                     | 100   | 100   | 100   |
| 共重合体の分子量MW                   | 約1万   | 約1万   | 約1万   |

【0103】

【表3】

表3 (共重合体 (f)、(G)、(H) 用モノマーの組成、共重合体の物性等)

| モノマー組成                         | 共重合体 (f) | 共重合体 (G) | 共重合体 (H) |
|--------------------------------|----------|----------|----------|
| AAc (アクリル酸)                    | 6.7      | 0        | 0        |
| CHMA (メタクリル酸シクロヘキシル)           | 6        | 0        | 0        |
| EA (アクリル酸エチル)                  | 27.3     | 23       | 0        |
| MMA (メチルメタクリレート)               | 0        | 0        | 17.5     |
| Cu (AAc) <sub>2</sub> (アクリル酸銅) | 0        | 7        | 0        |
| γ-オキソ酸銅メタクリレート                 | 0        | 10       | 0        |
| トリイソプロピルメタクリレート                | 0        | 0        | 30       |
| 2-メトキシエチルアクリレート                | 0        | 0        | 2.5      |
| モノマー計 (重量部)                    | 40       | 40       | 50       |
| 固形分NV (%)                      | 40       | 40       | 50       |
| キシロール                          | 30       | 0        | 50       |
| n-ブタノール                        | 30       | 20       | 0        |
| 酢酸ブチル                          | 0        | 40       | 0        |
| 合計 (重量部)                       | 100      | 100      | 100      |
| 共重合体の分子量MW                     | 約8000    | 約1万      | 約7500    |

【0104】

【表4】

表4-1

| 品目名称            |                          | 実施例   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                 |                          | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    |
| 原材料             |                          |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 共重合体(A)         | (固形分40%)                 | 35.0  | 40.0  |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 共重合体(B)         | (固形分40%)                 |       |       | 35.0  | 35.0  |       |       |       |       |       |       |
| 共重合体(C)         | (固形分40%)                 |       |       |       |       | 35.0  | 35.0  |       |       |       |       |
| 共重合体(D)         | (固形分40%)                 |       |       |       |       |       |       | 35.0  | 35.0  |       |       |
| 共重合体(E)         | (固形分40%)                 |       |       |       |       |       |       |       |       | 35.0  | 35.0  |
| 共重合体(F)         | (固形分40%)                 |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 共重合体(G)         | (固形分40%)                 |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 共重合体(H)         | (固形分50%)                 |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| ロジン・キシレン溶液      | (固形分50%)                 |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| トヨ・ワックス 150     | 塩素化パラフィン                 | 2.0   |       | 2.0   | 2.0   | 2.0   |       |       |       | 2.0   |       |
| 亜鉛華 3号          | 酸化亜鉛                     |       | 5.0   | 3.0   |       | 5.0   |       | 5.0   | 5.0   |       |       |
| 銅系複合粉末(b)       | A                        | 46.0  | 35.0  | 40.0  |       |       | 40.0  |       |       | 40.0  |       |
| 銅系複合粉末(b)       | B                        |       |       |       | 45.0  |       |       | 40.0  |       |       | 39.0  |
| 銅系複合粉末(b)       | C                        |       |       |       |       | 40.0  |       |       | 40.0  |       |       |
| 銅化合物            | 亜酸化銅                     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 金属ビリチン化合物       | 銅ビリチオン                   |       |       | 3.0   |       | 3.0   |       | 2.0   |       |       |       |
| 金属ビリチン化合物       | 亜鉛ビリチオン                  |       | 3.0   |       | 2.0   |       | 2.0   |       | 2.0   |       | 3.0   |
| PKボロン           |                          |       | 3.0   |       |       |       | 2.0   |       |       | 3.0   |       |
| シーグ211          | (固形分30%)                 |       |       | 5.0   | 2.0   | 2.0   |       |       |       |       | 3.0   |
| アリバントール A6      |                          |       |       |       |       |       |       | 3.0   |       |       |       |
| マシナイト C         |                          |       |       |       |       |       |       |       | 2.0   |       |       |
| IT-354          |                          |       |       |       |       |       |       |       |       | 3.0   |       |
| IAA-D-1051      |                          |       |       |       |       |       |       |       |       |       | 3.0   |
| 無水石膏D-1         |                          |       |       |       |       |       |       |       |       | 1.0   | 2.0   |
| 井柄              |                          | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 2.0   | 2.0   | 2.0   |       | 2.0   | 2.0   | 1.0   |
| チタン白            |                          |       |       |       |       |       |       | 1.0   |       |       |       |
| ディール R24200-20X | 酸化ポリエチレンワックス<br>(固形分20%) | 2.0   | 2.0   | 2.0   | 2.0   | 2.0   | 2.0   | 2.0   | 2.0   | 2.0   | 2.0   |
| ディール R2A630-20X | 脂肪酸アミドワックス<br>(固形分20%)   | 2.0   | 2.0   | 2.0   | 2.0   | 2.0   | 2.0   | 2.0   | 2.0   | 2.0   | 2.0   |
| キシレン            | キシレン                     | 7.0   | 4.0   | 2.0   | 7.0   | 2.0   | 10.0  | 5.0   | 5.0   | 5.0   | 5.0   |
| グラレ PCM         | プロピレングリコール<br>モノメチルエーテル  | 5.0   | 5.0   | 5.0   | 5.0   | 5.0   | 5.0   | 5.0   | 5.0   | 5.0   | 5.0   |
| 合計              |                          | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 104.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| 耐腐防汚性           | 海水浸漬3ヶ月                  | 4     | 5     | 5     | 5     | 5     | 5     | 5     | 5     | 5     | 5     |
|                 | 海水浸漬6ヶ月                  | 3     | 5     | 5     | 5     | 5     | 5     | 5     | 5     | 5     | 5     |
|                 | 海水浸漬12ヶ月                 | 1     | 5     | 5     | 4     | 5     | 5     | 4     | 4     | 5     | 4     |
| 累積防汚塗膜消耗        | 3ヶ月後                     | 16    | 14    | 25    | 25    | 27    | 27    | 32    | 32    | 45    | 45    |
|                 | 6ヶ月後                     | 30    | 30    | 49    | 49    | 53    | 52    | 61    | 61    | 86    | 83    |
|                 | 9ヶ月後                     | 43    | 45    | 72    | 73    | 77    | 76    | 87    | 88    | 122   | 116   |
|                 | 12ヶ月後                    | 60    | 62    | 94    | 97    | 100   | 99    | 110   | 113   | 155   | 143   |
| 貯蔵安定性           | 室温7日                     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |
|                 | 1ヶ月                      | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |
|                 | 3ヶ月                      | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |

【0105】

【表5】

表4-2

| 品目名称          |                            | 実施例   |       |       |       |       |       |
|---------------|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|               |                            | 11    | 12    | 13    | 14    | 15    | 16    |
| 原材料           |                            |       |       |       |       |       |       |
| 共重合体(A)       | (固形分40%)                   |       |       |       |       |       |       |
| 共重合体(B)       | (固形分40%)                   |       |       |       |       |       |       |
| 共重合体(C)       | (固形分40%)                   |       |       |       |       |       |       |
| 共重合体(D)       | (固形分40%)                   |       |       |       |       |       |       |
| 共重合体(E)       | (固形分40%)                   |       |       |       |       |       |       |
| 共重合体(F)       | (固形分40%)                   | 35.0  | 35.0  |       |       |       |       |
| 共重合体(G)       | (固形分40%)                   |       |       | 35.0  | 35.0  |       |       |
| 共重合体(H)       | (固形分50%)                   |       |       |       |       | 30.0  | 20.0  |
| ロジンキレン溶液      | (固形分50%)                   |       |       |       |       |       | 8.0   |
| トヨナック150      | 塩素化ポリブタジエン                 |       |       | 2.0   |       |       |       |
| 亜鉛華 3号        | 酸化亜鉛                       | 4.0   | 4.0   |       | 2.0   |       | 5.0   |
| 銅系複合体粉末(b)    | A                          |       | 40.0  |       |       | 45.0  |       |
| 銅系複合体粉末(b)    | B                          |       |       | 40.0  |       |       |       |
| 銅系複合体粉末(b)    | C                          | 40.0  |       |       | 40.0  |       | 50.0  |
| 銅化合物          | 亜酸化銅                       |       |       |       |       |       |       |
| 金属ビリオン化合物     | 銅ビリチオン                     | 2.0   |       |       | 2.0   |       | 3.0   |
| 金属ビリオン化合物     | 亜鉛ビリチオン                    |       | 2.0   |       |       |       |       |
| PKボロン         |                            |       |       |       |       | 5.0   |       |
| シーナイン211      | (固形分30%)                   | 3.0   | 2.0   | 3.0   | 5.0   |       | 3.0   |
| アリバント-A A6    |                            |       |       | 2.0   |       |       |       |
| リソイド C        |                            |       |       |       |       |       |       |
| IT-354        |                            |       |       |       |       |       |       |
| イソドール1051     |                            |       | 1.0   |       |       |       |       |
| 無水石膏D-1       |                            |       |       | 1.0   |       | 2.0   | 1.0   |
| 井柄            |                            | 2.0   |       | 2.0   | 2.0   | 1.0   | 1.0   |
| チタン白          |                            |       | 2.0   | 1.0   |       | 2.0   | 2.0   |
| ディスロン4200-20X | 酸化ポリエチレンワックス<br>(固形分20%)   | 2.0   | 2.0   | 2.0   | 2.0   | 2.0   | 2.0   |
| ディスロンA630-20X | 脂肪族アクリルワックス<br>(固形分20%)    | 2.0   | 2.0   | 2.0   | 2.0   | 2.0   | 2.0   |
| キレン           | キレン                        | 5.0   | 5.0   | 5.0   | 5.0   | 11.0  | 3.0   |
| クラレ PGM       | ポリブタジエン-ブタジエン<br>モノメタクリレート | 5.0   | 5.0   | 5.0   | 5.0   |       |       |
| 合計            |                            | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| 静置防汚性         | 海水浸漬3ヶ月                    | 5     | 5     | 5     | 5     | 5     | 5     |
|               | 海水浸漬6ヶ月                    | 5     | 5     | 5     | 5     | 5     | 5     |
|               | 海水浸漬12ヶ月                   | 4     | 4     | 4     | 4     | 5     | 5     |
| 累積防汚塗膜消耗      | 3ヶ月後                       | 18    | 18    | 16    | 18    | 12    | 15    |
|               | 6ヶ月後                       | 36    | 35    | 32    | 37    | 22    | 29    |
|               | 9ヶ月後                       | 53    | 52    | 46    | 52    | 32    | 45    |
|               | 12ヶ月後                      | 70    | 68    | 60    | 70    | 44    | 61    |
| 貯蔵安定性         | 室温7日                       | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |
|               | 1ヶ月                        | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |
|               | 3ヶ月                        | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |

【0106】

【表6】

表4-3

| 品目名称          |                          | 比較例   |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|               |                          | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     |
| 原材料           |                          |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 共重合体 (A)      | (固形分40%)                 | 35.0  |       |       |       |       |       |       |       |
| 共重合体 (B)      | (固形分40%)                 |       | 35.0  |       |       |       |       |       |       |
| 共重合体 (C)      | (固形分40%)                 |       |       | 35.0  |       |       |       |       |       |
| 共重合体 (D)      | (固形分40%)                 |       |       |       | 35.0  |       |       |       |       |
| 共重合体 (E)      | (固形分40%)                 |       |       |       |       | 35.0  |       |       |       |
| 共重合体 (F)      | (固形分40%)                 |       |       |       |       |       | 35.0  |       |       |
| 共重合体 (G)      | (固形分40%)                 |       |       |       |       |       |       | 35.0  |       |
| 共重合体 (H)      | (固形分50%)                 |       |       |       |       |       |       |       | 30.0  |
| ロジンキレン溶液      | (固形分50%)                 |       |       |       |       |       |       |       |       |
| トリエタリス 150    | 塩素化ポリエチレン                |       |       |       |       |       | 2.0   |       |       |
| 亜鉛華 3号        | 酸化亜鉛                     | 5.0   | 5.0   |       |       | 5.0   |       |       |       |
| 銅系複合体粉末 (b)   | A                        |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 銅系複合体粉末 (b)   | B                        |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 銅系複合体粉末 (b)   | C                        |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 銅化合物          | 亜酸化銅                     | 40.0  | 40.0  | 40.0  | 45.0  | 40.0  | 40.0  | 40.0  | 45.0  |
| 金属ビリヂオン化合物    | 銅ビリヂオン                   |       | 2.0   |       |       |       |       |       |       |
| 金属ビリヂオン化合物    | 亜鉛ビリヂオン                  |       |       | 3.0   |       |       | 3.0   | 2.0   |       |
| PKボロン         |                          |       |       |       | 2.0   |       |       |       | 5.0   |
| シヤイン211       | (固形分30%)                 |       | 2.0   | 3.0   |       | 2.0   |       |       |       |
| ブリアントール A6    |                          |       |       |       | 2.0   |       |       |       |       |
| マシナイト C       |                          |       |       |       |       | 2.0   |       |       |       |
| IT-354        |                          |       |       |       |       |       | 2.0   |       |       |
| イタール D-M1051  |                          |       |       |       |       |       |       | 2.0   |       |
| 無水石膏D-1       |                          |       |       |       |       |       |       | 1.0   | 2.0   |
| 弁柄            |                          | 2.0   |       | 2.0   | 2.0   | 2.0   |       |       | 1.0   |
| チタン白          |                          |       | 2.0   |       |       |       | 2.0   | 2.0   | 2.0   |
| デュラロン4200-20X | 酸化ポリエチレンワックス<br>(固形分20%) | 2.0   | 2.0   | 2.0   | 2.0   | 2.0   | 2.0   | 2.0   | 2.0   |
| デュラロンA630-20X | 脂肪酸アミドワックス<br>(固形分20%)   | 2.0   | 2.0   | 2.0   | 2.0   | 2.0   | 2.0   | 2.0   | 2.0   |
| キシレン          | キシレン                     | 9.0   | 5.0   | 8.0   | 5.0   | 5.0   | 7.0   | 9.0   | 11.0  |
| クラレ PGM       | プロピレングリコール<br>モノメチルエーテル  | 5.0   | 5.0   | 5.0   | 5.0   | 5.0   | 5.0   | 5.0   |       |
| 合計            |                          | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| 静置防汚性         | 海水浸漬3ヶ月                  | 4     | 5     | 5     | 5     | 5     | 5     | 5     | 5     |
|               | 海水浸漬6ヶ月                  | 4     | 4     | 5     | 4     | 4     | 5     | 5     | 4     |
|               | 海水浸漬12ヶ月                 | 2     | 3     | 4     | 2     | 3     | 4     | 4     | 1     |
| 累積防汚塗膜消耗      | 3ヶ月後                     | 14    | 25    | 27    | 32    | 40    | 18    | 14    | 9     |
|               | 6ヶ月後                     | 25    | 35    | 39    | 43    | 54    | 30    | 22    | 16    |
|               | 9ヶ月後                     | 34    | 40    | 45    | 53    | 66    | 38    | 27    | 20    |
|               | 12ヶ月後                    | 41    | 45    | 50    | 62    | 74    | 45    | 30    | 25    |
| 貯蔵安定性         | 室温7日                     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |
|               | 1ヶ月                      | ○     | ○     | ×     | ×     | ○     | ○     | ○     | ○     |
|               | 3ヶ月                      | ○     | ○     | ×     | ×     | ○     | ○     | ○     | ○     |

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

FI

ターマコード (参考)

A 0 1 N 55/08

A 0 1 N 55/08

59/16

59/16

Z

59/20

59/20

Z

C 0 9 D 5/16

C 0 9 D 5/16

143/00

143/00

C 0 9 K 3/00

1 1 2

C 0 9 K 3/00

1 1 2 E

C 2 3 C 26/00

C 2 3 C 26/00

C

E 0 2 B 1/00

3 0 1

E 0 2 B 1/00

3 0 1 B

F ターム(参考) 4H011 AD01 BA01 BB09 BB10 BB16  
BB18 BC19 DA23 DC10 DD07  
DH02 DH19  
4J038 CC021 CC071 CC081 CF021  
CG111 CG141 CG161 CG171  
CH031 CH041 CH071 CH081  
CH131 CH171 CH201 CJ111  
CJ131 CL011 GA15 GA16  
HA066 HA166 JB24 JB27  
JB35 JC18 JC37 JC38 NA05  
PB05 PB07 PC02 PC04  
4K044 AA02 AB10 BA06 BA11 BA12  
BA21 BB01 BC02 CA53